

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Adriana Lúcia Santana

**COMPLEXOS DE POLI(VINILPIRIDINAS) / COBRE E  
TIOCIANATO: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO  
DE FILMES EM ELETRODO DE COBRE**

Florianópolis

2009



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Adriana Lúcia Santana

**COMPLEXOS DE POLI(VINILPIRIDINAS) / COBRE E  
TIOCIANATO: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO  
DE FILMES EM ELETRODO DE COBRE**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. José R. Bertolino

Co-orientador: Prof. Dr. Almir Spinelli

Florianópolis

2009



Adriana Lídia Santana

**COMPLEXOS DE POLI(VINILPIRIDINAS) / COBRE E  
TIOCIANATO: OBTENO E CARACTERIZAO  
DE FILMES EM ELETRODO DE COBRE**

Esta Tese foi julgada e aprovada para obteno do Título de  
Doutor em Química no Programa de Pós-Graduao em Química da  
Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 19 de Agosto de 2009.

---

Prof. Dr. Ademir Neves  
Coordenador do Programa

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. José Roberto Bertolino  
Orientador

---

Prof. Dr. Almir Spinelli  
Co-orientador

---

Prof<sup>à</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia L. A. Temperini  
(IQ-USP)

---

Prof. Dr. Ricardo V. B. de Oliveira  
(IQ- UFRGS)

---

Prof<sup>à</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vera L. A. F. Bascuan  
(Dep. Química - UFSC)

---

Prof. Dr. Santiago F. Yunes  
(Dep. Química - UFSC)

---

Prof. Dr. Guilherme M. de Oliveira Barra  
(Dep. Eng. Mecânica - UFSC)



*Dedico o presente trabalho aos meus pais, Amilton e Lúdia meus  
maiores exemplos na vida. E ao meu amado marido Luiz  
por seu amor incondicional.*





## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por seu amor e cuidado para comigo, e também por ter me dado a força necessária para concretização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Roberto Bertolino, pela orientação sempre segura, pelo seu entusiasmo frente a cada novo resultado e, principalmente, pela paciência, confiança e generosidade em dividir seus conhecimentos. O verdadeiro mestre sempre disposto a ensinar.

Ao Prof. Dr. Almir Spinelli por ter aceitado ser co-orientador deste trabalho, viabilizando o acesso ao Laboratório GEPEEA dessa Instituição para realização de grande parte das análises deste trabalho, e principalmente, pelas inestimáveis colaborações.

Aos professores Dr. Alfredo T. N. Pires e Dr. Valdir Soldi pelos constantes ensinamentos.

À Profa. Dra. Márcia Laudelina Arruda Temperini, por ter aceitado o desafio de ser a relatora deste trabalho de Tese.

Aos colegas Fernando e Cristiano Giacomelli pela colaboração e orientação nas técnicas eletroquímicas aqui utilizadas, discussões e valiosas sugestões.

Em especial agradeço a minha família, meus pais Amilton e Lídia, minhas irmãs Paula e Francisca, meu marido Luiz e meus sogros Dona I e Seu P, pelo amor incondicional, pelo incentivo, pela força e pelo apoio em todas as horas.

As amigas Ana Karina, Geórgia, Ivanise, Rosane, Tati, Valquíria e Vânia pela amizade, pelos bons momentos e pela força nos momentos difíceis.

Aos colegas do laboratório de Polímeros, Aline, Alexandra, Cláudia, Cristina, Maria, Larissa, Ledi, Paula, Rodrigo, Rosane e Vanderlei pelo companherismo e por estarem sempre dispostos a ajudar quando preciso.

A Marly Soldi pela paciência, incentivo e amizade.

Aos colegas e professores do curso de pós-graduação pelo agradável convívio e amizade.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e desenvolvimento (CNPq) pelo suporte financeiro desta pesquisa.



“O único lugar aonde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

Albert Einstein



## RESUMO

Neste trabalho estudo-se a formação de complexos de poli(vinilpiridinas) com íons cobre e tiocianato, e de filmes passivantes sobre eletrodo de cobre em meio contendo poli(2-vinilpiridina) [P2VP] ou poli(4-vinilpiridina) [P4VP] e tiocianato. Os complexos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A interação polímero/metal ocorre pela formação de ligação entre o íon Cu(II) e o átomo de nitrogênio do anel, bem como pela coordenação do ânion tiocianato através do átomo de nitrogênio. A oxidação do cobre resulta na formação de compostos de coordenação depositados sobre a superfície do cobre na forma de filmes, que apresentam características dependentes da estrutura do polímero. Com P2VP foram obtidos complexos com cobre monovalente, enquanto que em meio de P4VP foi observada a formação de complexos com cobre divalente e tiocianato coordenado através do átomo de nitrogênio. Os complexos sintetizados eletroquimicamente e pela mistura física dos componentes mostraram propriedades com relação à estrutura eletrônica, estequiometria do complexo e comportamento térmico similares. Polarização eletroquímica e perda de massa indicaram um aumento da eficiência na passivação com o aumento da concentração do polímero, com efeito mais pronunciado para o P2VP. A capacidade dos filmes obtidos com P4VP em promover a inibição da corrosão do cobre em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi estudada através das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica, voltametria cíclica, de microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica. Verificou-se um aumento substancial na resistência de corrosão das amostras de cobre revestidas por P4VP em comparação com o cobre sem revestimento, dependente do tempo de imersão e concentração de P4VP.

**Palavras-chave:** Complexo polímero-metal, cobre, corrosão.



## ABSTRACT

In this study was evaluated the properties of poly(vinylpyridines)/copper and thiocyanate ions complexes, and the grown films on copper surfaces in poly(2-vinylpyridine) [P2VP] or poly(4-vinylpyridine) [P4VP] and thiocyanate media. The complexes were characterized through infrared spectroscopy, thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetric (DSC). The polymer/metal interaction occur through pyridine/Cu(II) bond formation and the thiocyanate ion were coordinated to metal as N-linked. The influence of the monomeric unit structure of P2VP and P4VP on the growth of poly(vinylpyridines)/copper-based films on copper surface was studied by electrochemical, infrared and electronic spectroscopy, and thermogravimetric methods. The characteristics of such polymer-metal complexes were markedly isomer-dependent. Cu(I)/P2VP/SCN<sup>-</sup> were obtained in the presence of P2VP, whereas the formation of Cu(II)/P4VP/SCN<sup>-</sup> was observed in the presence of P4VP and the nitrogen-coordinated thiocyanate. The electrochemically synthesized complexes and obtained with physical mixture of the components shows similar electronics, stoichiometric, and thermal properties. Electrochemical polarization and mass loss studies showed that the films acting as protective barriers against aggressive media, more effective to P2VP than P4VP. The ability of P4VP films to improve the copper corrosion properties in 0.1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was studied, through electrochemical impedance, cyclical voltammetry, infrared spectroscopy, electronic and optical microscopy. A substantial increase in corrosion resistance of copper samples spontaneously coated by P4VP films was found in comparison to the uncoated ones, dependent of the time of immersion and P4VP concentration.

**Keywords:** Polymer metal complex, copper, corrosion.





## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 3

---

- Figura 3.1** – Estrutura química da unidade polimérica para poli(2-vinilpiridina) (P2VP) e poli(4-vinilpiridina) (P4VP)..... 31
- Figura 3.2** – Estrutura dos monômeros poli(2-vinilpiridina) (P2VP) e poli(4-vinilpiridina) (P4VP) protonados.....33
- Figura 3.3** – Reações de preparação dos complexos polímero-metal, onde L e M indicam grupo ligante e o íon metálico, respectivamente..... 36
- Figura 3.4** – Esquema ilustrativo da reação de complexação entre um polímero e um íon metálico, onde L e M indicam grupo ligantes e íon metálico, respectivamente..... 37
- Figura 3.5** – Estruturas propostas para o complexo de poli(4-vinilpiridina) com Cu(II) de acordo com Pardey, et al., (2005).....42

### CAPÍTULO 4

---

- Figura 4.1** – Espectros na região do infravermelho para o polímero puro e para os complexos P2VP/CuNO<sub>3</sub>/KSCN. A razão em mol P2VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> está indicada em cada espectro. Gráficos inseridos: ampliação da região entre 2300 – 1650 cm<sup>-1</sup> e 1800 – 1400 cm<sup>-1</sup> ..... 56
- Figura 4.2** – Espectros na região do infravermelho para o polímero puro e para os complexos P4VP/CuNO<sub>3</sub>/KSCN. A razão em mol P4VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> está indicada em cada espectro. Gráficos inseridos: ampliação da região entre 2300 – 1650 cm<sup>-1</sup> e 1800 – 1400 cm<sup>-1</sup> .....58
- Figura 4.3** – Gráfico da temperatura de transição vítrea do P2VP e do P4VP em função da fração molar do íon Cu(II) presente nos complexos Polímero/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> .....61
- Figura 4.4** – Curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P2VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> obtidos na forma de precipitado. A razão em mol P2VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> está indicada em cada espectro.....62

<b>Figura 4.5</b> – Curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P4VP/Cu(II)/SCN <sup>-</sup> obtidos na forma de precipitado. A razão em mol P4VP/Cu(II)/SCN <sup>-</sup> está indicada em cada espectro.....	63
<b>Figura 4.6</b> – Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P2VP/CuNO <sub>3</sub> /KSCN obtidos na forma de precipitado. A razão em mol P2VP/Cu(II) está indicada em cada espectro.....	65
<b>Figura 4.7</b> – Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P4VP/CuNO <sub>3</sub> /KSCN obtidos na forma de precipitado. A razão em mol P4VP/Cu(II) está indicada em cada espectro.....	65

## CAPÍTULO 5

---

<b>Figura 5.1</b> – Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.....	70
<b>Figura 5.2</b> – Curva de polarização potenciodinâmica ilustrativa.....	73
<b>Figura 5.3</b> – Voltamogramas cíclicos obtidos para um eletrodo estacionário de cobre em solução aquosa contendo ácido acético 3% v/v e KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> em (A) sem polímero (B) P2VP e (C) P4VP 0,1 mol L <sup>-1</sup> . $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .....	75
<b>Figura 5.4</b> – Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes potenciais de inversão anódicos ( $E_{\lambda,a}$ ) para um eletrodo estacionário de cobre imerso em solução aquosa contendo ácido acético 3% v/v, KSCN 0,10 mol L <sup>-1</sup> e (A) P2VP and (B) P4VP 0,1 mol L <sup>-1</sup> . $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .....	78
<b>Figura 5.5</b> – Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de variação do potencial ( $v$ ) de um eletrodo estacionário de cobre imerso em uma solução aquosa contendo ácido acético 3%, KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> e (A) P2VP e (B) P4VP 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	81
<b>Figure 5.6</b> – Espectros na região do infravermelho para os polímeros puros (a) e os filmes obtidos na superfície de um eletrodo estacionário de cobre (b) e para os complexos obtidos pela mistura física dos componentes (c) . (A) P2VP e (B) P4VP.....	83

<b>Figura 5.7</b> – Espectros de absorção na região do UV-vis do polímeros puros, dos complexos sintetizados pela mistura física dos componentes (polímero-metal) e dos complexos obtidos na forma de filmes na superfície do eletrodo, sendo (A) P2VP e (B) P4VP.....	86
<b>Figure 5.8</b> – Curvas de Termogravimetria (TG) para os polímeros puros, para os complexos sintetizados pela mistura física dos componentes (polímero-metal) e para os complexos obtidos na forma de filmes na superfície do eletrodo: (A) P2VP e (B) P4VP.....	88
<b>Figure 5.9</b> – Fotografias digitais de placas de cobre imersas em solução aquosa contendo ácido acético 3% m KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> e (A,B) P2VP e (C,D) P4VP 0,1 Mol L <sup>-1</sup> após diferentes tempos de exposição.....	89
<b>Figura 5.10</b> – Curvas de polarização potenciodinâmica monitoradas em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> para um eletrodo de cobre sem revestimento e revestido com KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> , P2VP (A) e P4VP (B) 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	90
<b>Figura 5.11</b> – Curvas de polarização potenciodinâmica monitoradas em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> para um eletrodo de cobre sem revestimento e revestido com P2VP (A) ou P4VP(B) na presença de KSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	91

## CAPÍTULO 6

---

<b>Figura 6.1</b> – Desenho Representação esquemática do método de obtenção dos filmes sobre a placa de cobre.....	101
<b>Figura 6.2</b> – Voltamogramas cíclicos de um eletrodo estacionário de cobre imerso em solução aquosa contendo 3% de ácido acético, KSCN e P4VP 0,10 mol L <sup>-1</sup> . $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .....	102
<b>Figura 6.3</b> – Estrutura química esquemática do complexo Cu(P4VP) <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> .....	103
<b>Figura 6.4</b> – Curvas de PCA (A) e diagramas de Nyquist (B) de um eletrodo estacionário de cobre imerso em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> recém polido e após cinco ciclos voltamétricos entre -1,05 e 1,00 V em velocidade de variação do potencial igual a 16 mVs <sup>-1</sup> na presença e na ausência de P4VP 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	104

<b>Figura 6.5</b> – Curvas de PCA (A) e diagramas de Nyquist (B) de um eletrodo estacionário de cobre imerso em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ após cinco ciclos voltamétricos entre $-1,05$ e $1,00 \text{ V}$ em diferentes velocidades de varredura na presença de P4VP $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .....	106
<b>Figura 6.6</b> - Variação de massa em função do tempo de imersão de lâminas de cobre em soluções com diferentes concentrações de P4VP.....	108
<b>Figura 6.7</b> - Micrografias óticas de placas de cobre imersas num período de 4 horas em soluções com diferentes concentrações de P4VP (em $\text{mol L}^{-1}$ ): A) antes da imersão; B) em ausência de P4VP; C) $0,005$ ; D) $0,010$ ; E) $0,050$ ; F) $0,100$ .....	109
<b>Figura 6.8</b> - Micrografias óticas de placas de cobre imersas em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de P4VP durante diferentes períodos (em horas): A) antes da imersão; B) 4; C) 8; D) 16; E) 24; F) 72.....	110
<b>Figura 6.9</b> - Micrografia eletrônica e espectro de energia dispersiva de amostras imersas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de P4VP (A-C) e solução livre de P4VP (D-F) durante 4 horas. As micrografias B e E mostram a secção transversal de A e D, respectivamente. c1, c2 e f1 ilustram as regiões onde o EED foi realizado.....	111
<b>Figura 6.10</b> – Curvas de PCA (A) e diagramas de Nyquist (B) obtidos durante o processo de crescimento espontâneo do filme de P4VP na concentração do polímero igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . As setas indicam os períodos nos quais as medidas de impedância foram realizadas. Após 14 horas, a amostra foi transferida para a solução contendo $\text{H}_2\text{SO}_4$ e o diagrama de Nyquist mostrado em (C) foi obtido.....	113

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 4

---

**Tabela 4.1** – Atribuição das principais bandas dos polímeros P2VP e P4VP.....55

**Tabela 4.2** – Valores de temperatura de transição vítrea para os complexos nas diversas relações Polímero/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> .....60

### CAPÍTULO 5

---

**Tabela 5.1** – Parâmetros eletroquímicos para eletrodo de cobre em soluções contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> .....93

**Tabela 5.2** – Eficiência de Inibição (%) dos revestimentos obtidos a partir da solução de KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup> na presença e na ausência de P2VP ou para eletrodo de cobre em soluções contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> obtido a partir de  $j_{corr}$  e  $R_p$ .....95

**Tabela 5.3** - Valores obtidos no ensaio de perda de massa para os sistemas com P2VP e P4VP na presença de KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> .....96



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área geométrica do eletrodo
BTA	Benzotriazol
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (Differential Scanning Calorimetry)
E	Potencial
EA	Eletrodo Auxiliar
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
$E_{\text{corr}}$	Potencial de Corrosão
EED	Espectro de energia dispersiva
$E_p$	Potencial de pico
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
$E_\lambda$	Potencial de inversão
J	Densidade de corrente
$j_{\text{corr}}$	Densidade de corrente de corrosão
$\text{mV s}^{-1}$	milivolts por segundo
Nc	Número de ciclos
PCA	Potencial de circuito aberto
P2VP	Poli(2-vinilpiridina)
P4VP	Poli(4-vinilpiridina)
$R_p$	Resistência à polarização
$R_{\text{tc}}$	Resistência à transferência de carga
VC	Velocidade de corrosão
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
TG	Termogravimetria
V	Volts
V	Velocidade de varredura do potencial





# SUMÁRIO

## CAPÍTULO 1

<b>INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....</b>	<b>27</b>
--	-----------

## CAPÍTULO 2

<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>29</b>
2.1. <i>Objetivo Geral.....</i>	29
2.2. <i>Objetivos Específicos.....</i>	29

## CAPÍTULO 3

<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>31</b>
3.1. <i>Poli(vinilpiridinas): propriedades e aplicações .....</i>	31
3.2. <i>Complexos polímero-metal e sua importância .....</i>	35
3.2.1. <i>Complexos poli(vinilpiridinas)-metal .....</i>	39
3.3. <i>Corrosão.....</i>	44
3.3.1. <i>Corrosão em cobre.....</i>	45
3.3.2. <i>Sistemas de proteção contra corrosão .....</i>	46
3.3.2.1. <i>Inibidores de Corrosão .....</i>	47
3.3.2.2 <i>Polímeros como inibidores de corrosão .....</i>	48

## CAPÍTULO 4

<b>PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE COMPLEXOS FORMADOS ENTRE OS POLÍMEROS POLI(2-VINILPIRIDINA) E (4-VINILPIRIDINA) COM O ÍON Cu(II) NA PRESENÇA DO ÂNION TIOCIANATO.....</b>	<b>53</b>
4.1 <i>Resumo.....</i>	53
4.2 <i>Procedimento Experimental .....</i>	53
4.2.1 <i>Materiais.....</i>	53
4.2.2 <i>Preparação dos complexos .....</i>	53
4.2.3 <i>Espectroscopia na região do infravermelho.....</i>	54
4.2.4 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....</i>	54
4.2.5 <i>Curvas Termogravimétricas (TG).....</i>	54
4.3 <i>Resultados e Discussão.....</i>	55
4.4 <i>Conclusões Parciais.....</i>	67

## CAPÍTULO 5

<b>INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA QUÍMICA DO POLÍMERO POLI(VINILPIRIDINA) NA FORMAÇÃO DO COMPLEXO POLÍMERO-METAL COM Cu E SCN<sup>-</sup> NA SUPERFÍCIE DE UM ELETRODO DE COBRE E SEU POTENCIAL COMO INIBIDOR DE CORROSÃO.....</b>	<b>69</b>
5.1 <i>Resumo .....</i>	69
5.2 <i>Procedimento Experimental.....</i>	69
5.2.1 <i>Reagentes e Soluções.....</i>	69
5.2.2 <i>Sistema Eletroquímico.....</i>	70

5.2.3 Síntese dos complexos.....	71
5.2.4 Caracterização dos complexos.....	71
5.2.5 Avaliação do efeito inibidor dos complexos gerados na superfície do eletrodo.....	72
5.3 Resultados e Discussão.....	74
5.4 Conclusões Parciais.....	97

## **CAPÍTULO 6**

---

### **ESTUDO DE FILMES DO COMPLEXO DE POLI(4-VINILPIIDINA) E TIOCIANATO CRESCIDOS SOBRE ELETRODOS DE COBRE E SEU POTENCIAL COMO INIBIDOR PARA CORROSÃO DE COBRE.....99**

6.1 Resumo.....	99
6.2 Procedimento Experimental.....	99
6.2.1 Reagentes e Soluções.....	99
6.2.2 Sistema Eletroquímico.....	99
6.2.3 Obtenção de filmes sobre eletrodo .....	100
6.2.4 Avaliação do efeito protetor .....	100
6.2.5 Ensaios gravimétricos .....	100
6.3 Resultados e Discussão.....	101
6.4 Conclusões Parciais.....	114

## **CAPÍTULO 7**

---

<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>117</b>
------------------------	------------

## **CAPÍTULO 8**

---

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>119</b>
---	------------

## CAPÍTULO 1

---

### INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Materiais resultantes da mistura de um ou mais polímeros com metais de transição têm sido estudados nas últimas décadas por diferentes grupos de pesquisa. Estas misturas são importantes no sentido de possibilitarem a obtenção e produção de novos materiais que apresentem certas propriedades, tais como estabilidade térmica e condutividade elétrica, entre outras, diferentes dos componentes puros, e serem obtidos a um custo inferior ao necessário para sintetizar um novo polímero. A síntese e a investigação de complexos polímero-metal têm elevada relevância, tendo em vista que estes sistemas oferecem inúmeras vantagens sobre complexos não poliméricos (Rivas e Seguel, 1999). Os complexos polímero-metal têm alcançado considerável importância devido ao potencial de suas aplicações nas mais diversas áreas, tais como: síntese orgânica, tratamento de águas residuais, blendas poliméricas, entre outras. Muitos complexos polímero-metal possuem alta eficiência catalítica, semicondutividade, resistência ao calor e potenciais biomédicos (Kaliyappan e Kannan, 2000).

Entre as aplicações dos complexos polímero/metal, pode-se destacar a ação como inibidor de corrosão para diversos metais. A ação inibidora dos polímeros está relacionada com a presença em sua estrutura de vários centros de adsorção, como anéis aromáticos e heteroátomos (oxigênio e nitrogênio, por exemplo). A interação destes compostos com a superfície metálica induz a formação de um filme polimérico protetor que reduz a taxa de corrosão (Chetouani, *et al.*, 2003), destacando que vários processos podem ocorrer, seja por um mecanismo de adsorção do polímero à superfície ou mesmo pela formação de um complexo meta/polímero depositado sobre a superfície metálica.

O cobre, devido às suas propriedades, encontra uma variedade enorme de aplicações: motores e circuitos elétricos, tubulações, telefones, etc. É um metal relativamente nobre, entretanto é suscetível a corrosão por ácidos e por soluções alcalinas fortes, especialmente na

presença do oxigênio ou oxidantes (Vastag *et al.*, 2001) . Os inibidores de corrosão são um dos melhores métodos usados para solucionar o problema da corrosão do cobre em meios corrosivos.

Os compostos azóis são bastante conhecidos por proteger a superfície do cobre contra a corrosão. BTA e seus derivados são excelentes inibidores de corrosão para o cobre e suas ligas em vários meios (Stupnisek-Lisac, *et al.*, 2002). Estudos têm mostrado que o filme protetor formado na superfície do cobre, na presença de benzotriazol, é um complexo formado entre Cu(I) e BTA. Este complexo estabiliza o Cu(I) na superfície do cobre protegendo-o contra corrosão, na forma de um complexo polimérico [Cu(I)BTA] (Rubim, *et al.*, 1983). Entretanto, existe uma desvantagem de alguns compostos azóis, que a toxicidade. Deste modo, embora haja muitos estudos envolvendo inibidores, existe ainda a necessidade de se encontrar compostos que apresentem bons resultados para a proteção do cobre e que sejam menos tóxicos, ou apresentem alternativas aos processos utilizados.

Neste sentido, este trabalho propõe estudar a formação de complexos polímero-metal entre poli(vinilpiridina) e íons cobre, bem como avaliar a potencialidade desta classe de polímeros como inibidor contra corrosão para o cobre.

## CAPÍTULO 2

---

### OBJETIVOS

#### *2.1. Objetivo Geral*

Preparar e caracterizar complexos de poli(2-vinilpiridina) (P2VP) e poli(4-vinilpiridina) (P4VP) com Cu(II) e o ânion tiocianato, avaliando o potencial desses complexos como inibidor de corrosão para o cobre.

#### *2.2. Objetivos Específicos*

- Preparar os complexos de poli(2-vinilpiridina) (P2VP) e poli(4-vinilpiridina) (P4VP) com Cu(II) e o ânion tiocianato.
- Caracterizar as propriedades térmicas e espectroscópicas dos complexos P4VP/Cu(II) e P2VP/Cu(II) com o ânion tiocianato, em diversas proporções (mol de íons Cu(II)/mol da unidade monomérica do polímero), avaliando a influência da concentração do íon metálico.
- Estudar a formação de complexos poli(vinilpiridinas)/metal na superfície de eletrodos de cobre, na presença de tiocianato, utilizando a técnica eletroquímica de voltametria cíclica e caracterizar as propriedades térmicas e espectroscópicas dos complexos formados;
- Comparar as propriedades térmicas e espectroscópicas dos complexos gerados na superfície dos eletrodos com aquelas dos complexos sintetizados pela mistura física dos componentes;
- Estudar o comportamento dos complexos gerados na superfície dos eletrodos como inibidores de corrosão para o cobre, empregando-se análise termogravimétrica, medidas de potencial de circuito aberto, impedância eletroquímica e a técnica de polarização potenciodinâmica.

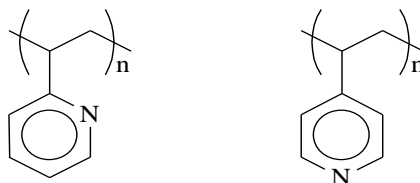
- Avaliar a influência da estrutura química da unidade monomérica do polímero em relação às propriedades térmicas, espectroscópicas e de inibição contra corrosão.

## CAPÍTULO 3

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

**3.1. Poli(vinilpiridinas): propriedades e aplicações**

Poli(vinilpiridinas) possuem um caráter de base de Lewis bastante acentuado, que se deve à presença do átomo de nitrogênio incorporado ao anel aromático. Este átomo de nitrogênio possui um par de elétrons livres que pode ser doado (compartilhado) a espécies com orbitais vazios capazes de receber um par de elétrons, os ácidos de Lewis. Por esta razão, estes polímeros têm sido largamente utilizados como componente de misturas poliméricas onde interações fortes do tipo ácido-base são predominantes. A fórmula estrutural é apresentada na Figura 3.1.



**Figura 3.1** – Estrutura química da unidade polimérica do poli(2-vinilpiridina) (P2VP) e poli(4-vinilpiridina) (P4VP).

A influência da estrutura química dos isômeros poli(2-vinilpiridina) e poli(4-vinilpiridina) é um fator relevante a ser considerado ao estudar estes polímeros. Por exemplo, estudos realizados sobre a interação entre poli(vinilpiridinas), em suas duas formas isoméricas 2- e 4-, com copolímeros de poli(vinilálcool) e poli(vinilacetato) mostraram que o poli(4-vinilpiridina) é miscível com o copolímero poli(vinilacetato-co-vinilálcool) em uma grande faixa de composições do copolímero, enquanto o polímero poli(2-vinilpiridina) é imiscível com poli(vinilacetato-co-vinilálcool) independente da composição do copolímero na blenda. A imiscibilidade do P2VP pode

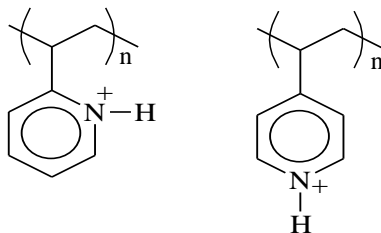
ser atribuída ao efeito de impedimento estérico que limita a contribuição da ligação de hidrogênio nestas blendas. No P2VP o átomo de nitrogênio no anel piridínico está muito próximo à cadeia do polímero, o que limita seriamente a formação da ligação de hidrogênio com o polímero poli(vinilacetato-co-vinilálcool) (Cesteros, *et al.*, 1993).

Kuo, *et al.* (2002) mostraram que as blendas de resina fenólica com poli(2-vinilpiridina) ou poli(4-vinilpiridina) são completamente miscíveis e enfatizaram a influência da posição do átomo de nitrogênio no anel piridínico, devido ao fato de que o P4VP mostrou maior habilidade para formar ligações de hidrogênio com a resina fenólica comparado com o P2VP, sobretudo pelo impedimento estérico no átomo de nitrogênio do P2VP.

As poli(vinilpiridinas) são geralmente obtidas pelo mecanismo de polimerização radicalar, este mecanismo requer um iniciador para formar um centro ativo (radical livre ou íon), que iniciará e propagará a polimerização. O polímero com o anel piridínico desprotonado, ou seja em sua forma neutra, é insolúvel em água. Contudo, o caráter altamente polar induz boa solubilidade em solventes orgânicos polares como Dimetilsulfóxido (DMSO), Dimetilformamida (DMF), metanol e etanol (Choukchou-Braham, *et al.*, 2003). Além disso, quando se utiliza uma solução aquosa ácida como solvente, o polímero é então protonado e torna-se solúvel em solução aquosa.

Quando o átomo de nitrogênio piridínico é quaternizado ou protonado (Figura 3.2), este polímero torna-se um polieletrólito em água. Em geral, em um solvente de alta força iônica, as cadeias do polieletrólito têm uma conformação em forma de espiral. Quando a força iônica decresce, a cadeia do polieletrólito expande, devido à repulsão eletrostática entre os segmentos de carga ao longo da cadeia do políon (Yoshida, *et al.*, 1993).





**Figura 3.2** – Estrutura dos monômeros poli(2-vinilpiridina) (P2VP) e poli(4-vinilpiridina) (P4VP) protonados.

Polímeros polieletrólitos têm sido largamente utilizados na preparação de sensores de umidade, pois atuam como elemento higroscópico, ou seja, absorvem água. As poli(vinilpiridinas) quaternizadas têm sido utilizadas em estudos com este intuito. Li, *et al* (2005) utilizaram o copolímero quaternizado dos monômeros 4-vinilpiridina e metacrilato debutila para preparar um sensor do tipo resistivo e detectar umidade. Foram avaliados efeito da composição do polímero e o tempo de reação de quaternização na resposta da umidade. O sensor se mostrou com uma sensibilidade elevada e uma boa linearidade, além de uma resposta rápida.

Em outro estudo de Li, *et al* (2006), o P4VP foi grafetizado com negro de fumo (carbon black) para obter um compósito, que foi quaternizado para preparar um material sensível à umidade. As investigações com relação à resposta elétrica para umidade revelaram que este compósito exibe alta condutividade em baixa umidade, e ambas conduções iônicas e eletrônicas contribuem para essa condutividade. O composto de PVP exibiu uma escala de detecção muito larga de 0 - 97%, se mostrando assim, como uma solução para o problema de detecção em baixa umidade de sensores poliméricos do tipo resistivo.

As propriedades de fluorescência das poli(vinilpiridina) em meio ácido têm sido estudada por diversos autores. Em solução aquosa de ácido sulfúrico, por exemplo, picos de emissão foram observados em 380 e 370 nm para P2VP e P4VP, respectivamente. As intensidades aumentam com o aumento na concentração do ácido. A intensidade de fluorescência encontrada para a solução de P2VP é seis vezes maior do que para P4VP. Esta diferença pode ser devida ao microambiente do

grupo piridínico protonado. É bem conhecido que a fluorescência aumenta com o decréscimo da polaridade do meio. O grupo  $N^+-H$  no P4VP está localizado na posição *para* e separado da cadeia do polímero pela estrutura do anel, enquanto, no P2VP, o grupo  $N^+-H$  está fechado para sua cadeia polimérica hidrofóbica. Consequentemente, o grupo  $N^+-H$  no P2VP é mais blindado em solução de ácido sulfúrico do que no P4VP. Como resultado, a intensidade de fluorescência do P2VP é maior do que no P4VP (Vyprachticky, *et al.*, 1999).

Filmes de poli(4-vinilpiridina) possuem uma boa seletividade de permeação de gases. Porém, o P4VP apresenta dificuldades para formar membranas uma vez que este polímero é aderente em várias superfícies sólidas, além de ser frágil e rígido. Por esta razão, blendas têm sido preparadas com P4VP e outros polímeros com intuito de melhorar a formação de filmes, tornando-os mais flexíveis para serem aplicadas como membranas de permeação de gases. Li, *et al.* (2001) estudaram blendas de P4VP e etilcelulose. A etilcelulose contribui para superar os problemas do P4VP de forte adesão com muitas superfícies sólidas, como também o de ser frágil, além de aumentar a seletividade de permeação de gases.

O conhecimento de como as propriedades térmicas destes polímeros são modificadas sob a ação de determinada radiação é um dado importante para desenvolver possíveis aplicações destes materiais em muitos campos, tal como compósitos e materiais isolantes, que podem ser aplicados em plantas nucleares. Em seus estudos com P2VP, a respeito da ação da radiação, Acar (2002) observou que ocorre um aumento da temperatura de transição vítrea do polímero ao aumentar-se a intensidade de radiação nuclear, e justifica que isto ocorre devido à formação de ligações cruzadas que, por sua vez, ocasionam uma diminuição na mobilidade do polímero. A formação de ligações cruzadas intermoleculares é uma modificação importante, pois as ligações cruzadas dos polímeros levam a uma mudança significativa em algumas de suas propriedades, tal como a resistência ao calor.

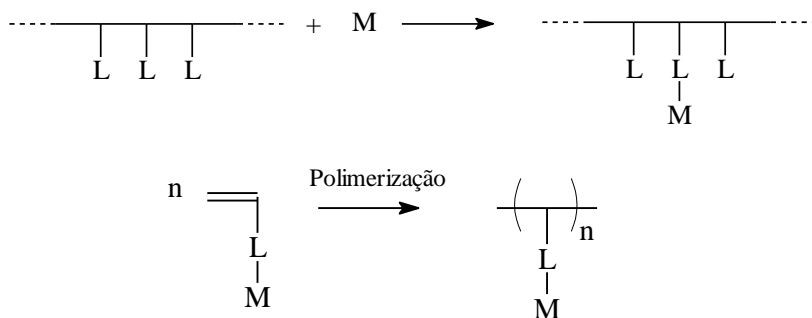
As propriedades dos polímeros P2VP e P4VP protonados, como membranas condutoras protônicas foram investigadas por Narayana *et al.* 2006, mas especificamente foram estudadas as propriedades dos sais

formados por estes polímeros com bisulfato e diidrogenofosfato, na faixa de temperatura de 25 – 200 °C. A estabilidade térmica desses compostos até temperaturas da ordem de 200 °C e as condutividades protônicas observadas são pontos a serem destacados e que tornam esses polímeros como agentes promissores nesse campo de conhecimento.

As poli(vinilpiridinas) podem interagir com íons metálicos através do par de elétrons livre do átomo de nitrogênio presente no grupo piridínico formando complexos polímero-metal. Tendo em vista que a interação polímero-metal, formando complexos poliméricos, têm um grande potencial de aplicações, nas mais diversas áreas, inclusive no trabalho que aqui está sendo proposto, este assunto será abordado mais detalhadamente na sequência.

### ***3.2. Complexos polímero-metal e sua importância***

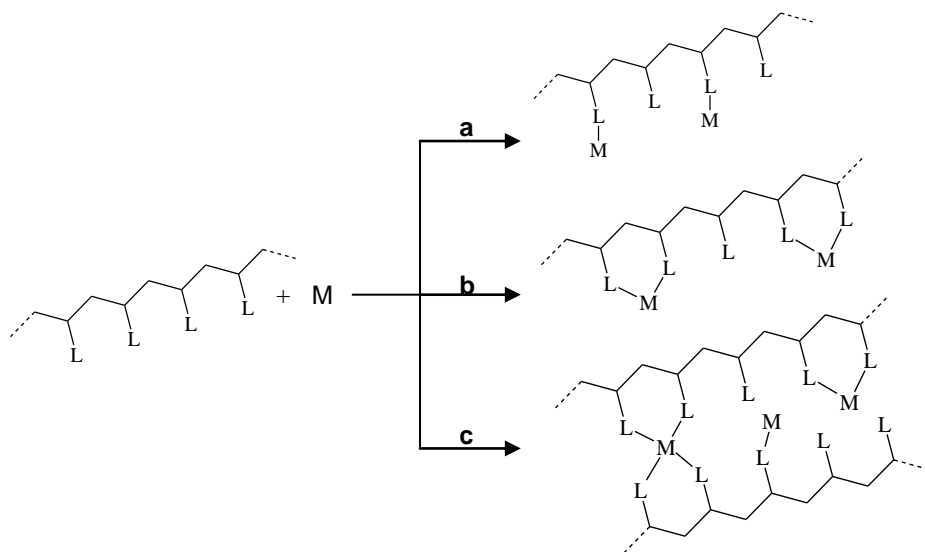
Um complexo polímero-metal é um composto de coordenação resultante da reação ácido/base entre funções ligantes ancorados numa cadeia polimérica e íons metálicos. Um polímero ligante contém ancorados em sua cadeia sítios com átomos doadores de elétrons, tais como nitrogênio, oxigênio ou enxofre. O ambiente estrutural da função ligante é um dos fatores determinantes da complexação do ligante polimérico com o íon metálico. Um ligante em um polímero está sujeito a vários ambientes estruturais em contraste com ligantes de baixa massa molar. Assim, as propriedades físico-químicas do complexo polímero-metal também dependem da matriz polimérica (Sebastian, *et al.*, 1998). Os complexos polímero-metal podem ser preparados pela complexação entre o grupo funcional ancorado em uma matriz polimérica e um íon metálico, ou pela reação de polimerização dos monômeros na presença de íons metálicos, como mostrado na Figura 3.3 (Kaliyappan e Kannan, 2000).



**Figura 3.3** – Reações de preparação dos complexos polímero-metal, onde L e M indicam grupo ligante e o íon metálico, respectivamente.

Quando um ligante polimérico é misturado com o íon metálico, a estrutura de coordenação, neste tipo de complexo polímero-metal, pode não ser bem definida. Interações polímero-metal podem ser favorecidas e/ou desfavorecidas por efeitos estéricos ou de conformação da cadeia polimérica, fazendo com que a coordenação não se dê necessariamente entre todas as “porções” da cadeia. Neste tipo de complexo, como mostrado na Figura 3.4, as interações com o polímero podem ocorrer da forma monodentada (a), polidentada intra (b) ou intermolecular (c), formando ligações cruzadas entre as cadeias (Kricheldorf, *et al.*, 2005).

Já a polimerização de monômeros na presença de íons metálicos resulta, em geral, em complexos polímero-metal, que são conhecidos por terem sua estrutura bem definida e normalmente mais ordenada, se comparada a complexação direta polímero com o íon metálico (Tsuchida, *et al.*, 1974).



**Figura 3.4** – Esquema ilustrativo da reação de complexação entre um polímero e um íon metálico, onde L e M indicam grupos ligantes e íon metálico, respectivamente.

A síntese e a investigação de complexos polímero-metal têm elevada relevância, tendo em vista que estes sistemas oferecem inúmeras vantagens sobre complexos não poliméricos. Os complexos polímero-metal têm alcançado considerável importância devido ao potencial de suas aplicações nas mais diversas áreas, tais como: síntese orgânica, tratamento de águas residuais, blendas poliméricas, entre outras. Muitos complexos polímero-metal possuem alta eficiência catalítica, semicondutividade, resistência ao calor e potenciais usos biomédicos (Rivas e Seguel, 1999)

O uso de metais de transição para preparar complexos de coordenação em blendas do tipo polímero-polímero representa uma extensão do conceito de ligação de hidrogênio que tem predominado na literatura em exemplos de sistemas com interações fortes entre polímeros.

Um novo caminho para preparar filmes cerâmicos supercondutores de alta temperatura envolve o uso de precursores contendo complexos polímero-metal. Por exemplo, filmes formados a partir de uma solução contendo um polímero e nitratos de Y, Ba e Cu podem ser tratados termicamente para formar o composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Von Lamp, *et al.*, 2003)

Os complexos polímero-metal têm sido muito utilizados como catalisador para inúmeras reações orgânicas. O ciclo do catalisador do complexo polímero-metal numa reação consiste num primeiro estágio, onde o substrato coordena ao metal formando um complexo misto intermediário. O substrato é então ativado pelo íon metálico e dissocia-se do catalisador. O complexo catalisador, tendo cumprido seu propósito, é regenerado no complexo original (Kaliyappan e Kannan, 2000).

Complexos polímero metal de poli(vinilamina) com Cu(II) foram sintetizados por Lu, *et al.*, (2004). Os autores observaram que este complexo ativa a reação de polimerização do metilmetacrilato e pode ser utilizado como catalisador. O poli(metacrilato de metila) sintetizado pelo complexo é de fácil separação e purificação.

O complexo formado de poli(ácido acrílico) e Rh(III) catalisa a hidrogenação de alqueno em solventes polares a 30°C sob pressão atmosférica. Este complexo é bastante ativo e altamente seletivo para hidrogenação de ligações duplas C=C de alquenos terminais e internos e alquenos com grupos carbonílicos e aromáticos (Nakamura e Hirai, 1974).

Hojo, *et al.* (1978) empregaram o complexo poli(álcool vinílico)/Cu(II) como catalisador na decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Este complexo apresentou grande atividade catalítica. Também reportaram que a relação entre a velocidade inicial e a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  varia de acordo com uma expressão do tipo Michaelis-Mentem.

Kaliyappan e Kannan (1996) sintetizaram o complexo poli(2-hidróxi-4-acriloiloxibenzaldeído)-Cu(II) e o utilizaram como catalisador para oxidação de ciclohexanol com alto grau de conversão. Resultados semelhantes foram encontrados por Koyama, *et al.* (1986) para catálise

da reação de oxidação de ascorbato e hidroquinona por oxigênio molecular na presença do complexo de poli(aminosiloxino) e Cu(II).

### 3.2.1. Complexos poli(vinilpiridinas)/metal

Como já discutido anteriormente, a formação de compostos de coordenação entre o polímero e íons metálicos pode ocorrer de várias formas. A elucidação dessa interação é de fundamental importância para melhor compreender a natureza da ligação química e sua influência nas propriedades do polímero. Diversas técnicas têm sido utilizadas para caracterizar os complexos polímero-metal, dentre elas podemos destacar: espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, entre outras.

Coey, *et al.* (1984) estudaram complexos polímero-metal preparados com poli(vinilpiridina) e cloreto ou nitrato de ferro(III). As razões molares de Fe(III) para P4VP (em termos da unidade monomérica) (Fe:P4VP) foram 1:2, 1:6 e 1:20. Os espectros de Mössbauer obtidos para estas amostras revelaram que a interação do Fe(III) com P4VP depende da razão estequiométrica dos reagentes. Os espectros de infravermelho indicam que a interação do polímero com o ferro é fraca. Isto sugere que o ferro é menos efetivo como agente de ligações cruzadas para vinilpiridina do que outros íons metálicos.

A formação do complexo polímero-metal  $[Zn(P4VP)(H_2O)Cl_2]_n$  pela reação de poli(4-vinilpiridina) com cloreto de zinco foi investigada por Allan e colaboradores (1991<sup>a</sup>). Eles sugeriram, através de dados espectrais, que o ambiente do zinco neste complexo é tetraédrico. Este complexo possui condutividade elétrica maior do que o P4VP puro e muitos outros materiais, segundo os autores, por causa da incorporação de moléculas de águas em sua estrutura. Em outro estudo, Allan, *et al.*, (1991<sup>b</sup>) descreveram a preparação e a caracterização do complexo de poli(4-vinilpiridina) com brometo de cobalto(II). A análise deste complexo mostrou que sua fórmula mínima é  $[Co(P4VP)Br_2(H_2O)]_2$ . Sua condutividade elétrica encontrada foi menor do que para o complexo de poli(4-vinilpiridina) e cloreto de cobalto.

A formação de complexos de coordenação pela interação de poli(4-vinilpiridina) e o centro metálico de diclorotricarbonilrutênio(II)  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$  foi descrita por McCurdie e Belfiore (1999). Na presença de 3% em mol de Ru(II), a transição vítrea do P4VP que é 145°C, teve um aumento de 27°C. A espectroscopia na região do infravermelho sugeriu que o nitrogênio piridínico encontra-se coordenado ao rutênio. Estes autores consideraram a possibilidade do metal de transição ligar-se a duas cadeias diferentes via par de átomos de nitrogênio, formando ligações coordenadas cruzadas, o que reduziria a mobilidade das cadeias poliméricas explicando o aumento observado na temperatura de transição vítrea.

Através das técnicas de infravermelho, calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria, Wu, *et al.* (2003) estudaram o complexo poli(4-vinilpiridina-co-divinilbenzeno)-Cu(II). Os espectros na região do infravermelho mostraram que uma nova banda aparece em  $1616\text{ cm}^{-1}$  no espectro vibracional do complexo, a qual foi atribuída a vibração de estiramento da ligação do anel piridínico complexado com Cu(II). Os autores observaram ainda que, ao aumentar-se a concentração de íons Cu(II) na formação do complexo, um aumento na intensidade desta banda foi observada. O valor da temperatura de transição vítrea do complexo poli(4-vinilpiridina-co-divinilbenzeno)-Cu(II) também variou com a concentração de Cu(II), sendo maior para o complexo do que para o copolímero puro, enquanto que as curvas termogravimétricas mostraram uma diminuição na estabilidade térmica do polímero complexado.

Devido à diferença na posição do substituinte, os isômeros P2VP e P4VP e suas blends mostram-se significativamente distintas quanto às propriedades térmicas, mecânicas e espectroscópicas. Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia NMR no estado sólido obtidos por Kuo, *et al.*, (2004) para complexos entre poli(vinilpiridina) e perclorato de zinco  $(\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2)$  mostraram que a posição do átomo de nitrogênio destes polímeros influenciou suas propriedades, sendo que o P4VP apresenta maior habilidade de interagir com o metal quando comparado com o P2VP. Nos complexos de poli(vinilpiridinas) e iodeto de cobre



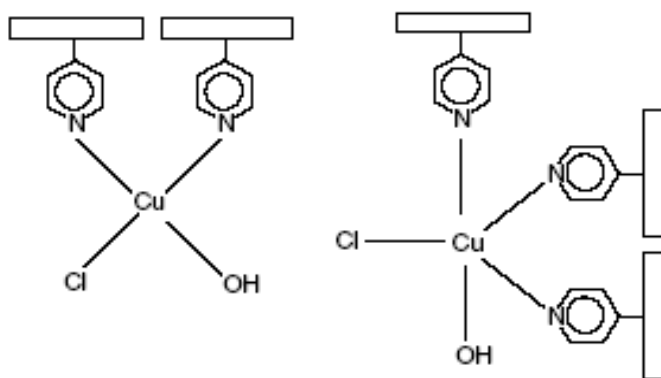
sintetizados por Rodrigues, *et al.*, (2000) foi observado que o comportamento da temperatura de transição vítrea é bastante diferente para complexos de P2VP e P4VP. Nos complexos com P2VP a temperatura de transição vítrea aumenta com o aumento na concentração de CuI até atingir um máximo e depois se mantém constante, o aumento máximo é de aproximadamente 74 °C com 50% em mol de CuI. Para complexos com P4VP o aumento máximo observado na temperatura de transição vítrea é de 40 °C com 15% em mol de CuI. Para proporções com quantidades maiores de CuI um decréscimo da temperatura de transição vítrea ocorre. Segundo os autores, quando o nitrogênio piridínico está na posição *para* (P4VP), é possível formar mais do que uma ligação nitrogênio/cobre com o mesmo metal de transição, o que justificaria o comportamento observado.

A influência do ânion (contra-íon) nos complexos polímero-metal é um aspecto que tem sido pouco avaliado, mas deve ser considerado, pois pode alterar as propriedades destes complexos. Em um trabalho anterior observou-se que as propriedades dos complexos de poli(4-vinilpiridina) com sais de cobre(II) são dependentes da natureza do ânion (contra-íon). Comparando-se os complexos preparados com os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{SCN}^-$ , observa-se que o sulfato apresenta menor temperatura para degradação do polímero, seguido do complexo com tiocianato, sendo o complexo com cloreto, entre os complexos estudados, o mais estável termicamente. Porém todos apresentam temperatura de degradação inferior à do polímero puro. Os resultados de calorimetria diferencial mostraram que para os complexos P4VP/Cu(II) com sulfato o aumento máximo na temperatura de transição vítrea do P4VP é de 94°C, de 57 °C nos complexos com cloreto e de 43 °C nos complexos com tiocianato (Santana, *et al.*, 2004).

A respeito da estabilidade térmica verifica-se que os polímeros P2VP e P4VP ao serem complexados com metais de transição apresentam uma antecipação na temperatura onde se inicia a degradação dos mesmos, tornando-os menos estáveis termicamente após a complexação. A estabilidade térmica de complexos polímero-metal é afetada pela natureza do íon metálico e dos ânions empregados na

síntese do complexo. Para esclarecer este comportamento, Inagaki, *et al.* (1978) estudaram a degradação térmica de poli(vinilpiridinas) complexadas com cloretos de metais de transição usando termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massa. No produto de degradação do polímero puro observaram a presença majoritária do monômero e alguns dímeros, mostrando que o mecanismo de degradação das poli(vinilpiridinas) ocorre preferencialmente pela despolimerização. Quando este polímero é complexado com metais de transição, a quantidade de monômero diminui e a quantidade de dímeros, 2-etilpiridina e 2-metilpiridina aumenta. Estes resultados mostram que o mecanismo de degradação térmica desses polímeros é modificado com a complexação.

Entre as aplicações de complexos polímero-metal contendo poli(vinilpiridinas) pode-se destacar: o uso como catalisadores (Wu e Lau, 1996), a pré concentração de metais (Cassidy e Tokuda, 1990), a preparação de nanocompostos magnéticos (Millan e Palácio, 2001) e a construção de eletrodos eletrocatalíticos (Pitcher e Bianconi, 2005). Pardey, *et al.* (2005) mostraram que o complexo de poli(4-vinilpiridina) com cloreto de Cu(II) atua como catalisador na reação de redução de nitrobenzeno para anilina e azobenzeno. Baseados em dados espectroscópicos, estes autores propuseram que duas estruturas estariam presentes nos complexos. Estas estruturas estão apresentadas na Figura 3.5.



**Figura 3.5** – Estruturas propostas para o complexo de poli(4-vinilpiridina) com Cu(II) de acordo com Pardey, *et al.*, (2005).

Um outro exemplo é a carbonilação de acetato de metila para anidrido acético catalisada por poli(4-vinilpiridina) e ródio que foi investigada por Wang, *et al.*, (1997). Os parâmetros de ativação foram determinados e revelaram uma alta atividade catalítica do complexo do polímero P4VP ligado ao Rh(III). Um eletrodo de carbono vítreo modificado com  $\text{Mo(CN)}_8^{4-}$  incorporado em poly(4-vinilpiridina) (PVP/ $\text{Mo(CN)}_8^{4-}$ ) foi construído por Thangamuthu, *et al.* (2006). Neste trabalho foi reportado o uso do eletrodo compósito para determinação direta de ácido L-ascórbico em suco de fruta e amostras farmacêuticas em solução ácida aquosa sem nenhum tratamento especial. Os resultados experimentais deste estudo demonstraram que o eletrodo (PVP/ $\text{Mo(CN)}_8^{4-}$ ) fornece boa reprodutibilidade e exatidão nos resultados para determinação de vitamina C.

Wu e Lau (1996) avaliaram a habilidade de pré-concentração dos metais  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  por polímeros ligantes com a finalidade de monitorar a poluição por metais em ambientes aquáticos. Observaram que o polímero P4VP adsorve somente os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  mas não  $\text{Pb}^{2+}$ . Este comportamento foi atribuído ao fato de que P4VP contém um ligante piridina monodentado, o qual tem forte afinidade por  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e outros íons de metais de transição mas baixa afinidade por  $\text{Pb}^{2+}$  e outros íons.

Cassidy e Tokuda (1990) utilizaram P4VP na construção de um eletrodo para determinação voltamétrica de íons cobre em solução aquosa. Soluções de P4VP em 1-butanol com frações de 1,4-dibromobutano (utilizado para formar ligações cruzadas no polímero) foram utilizadas na construção de um eletrodo sobre um disco de carbono vítreo. Os resultados mostraram uma maior sensibilidade para íons cobre do eletrodo revestido com o polímero do que na ausência do polímero.

Polímeros contendo nitrogênio podem ser usados na preparação de nanocompostos de polímero e óxido de metal devido à capacidade dos átomos de nitrogênio de coordenar com íons metálicos. Nanocompostos de óxido de ferro e poli(4-vinilpiridina) foram preparados por Millan e Palácio (2001). O material foi produzido

preparando uma suspensão do polímero na solução do sal do metal. Nanopartículas magnéticas de óxidos ou hidróxidos foram então crescidas dentro do gel de complexo polímero-metal pela secagem em um forno. Esta reação levou à produção de nanopartículas com diferentes tamanhos.

Um emprego interessante do polímero P4VP pode ser o uso como matriz polimérica para mimetizar mecanismos biosintéticos de sistemas biológicos. Este polímero liga-se fortemente a íons de metais como  $\text{Nb}^{5+}$  e  $\text{Li}^+$ , e assim assemelha-se a sistemas biológicos em que os íons inorgânicos interagem fortemente com uma matriz orgânica. A organização dos íons em P4VP mimetiza ligações moleculares em matrizes biológicas (Pitcher e Bianconi, 2005).

Nos últimos anos outra aplicação para os complexos polímero-metal com poli(vinilpiridinas) ou outros polímeros vem sendo estudada. É a utilização destes complexos na inibição da corrosão de materiais metálicos, como será discutido mais adiante.

### **3.3. Corrosão**

O termo corrosão pode ser definido como a reação do metal com os elementos do seu meio, na qual o metal é convertido a um estado não metálico. Quando isto ocorre, o metal perde suas propriedades essenciais, tais como resistência mecânica e ductilidade (Ramannathan, 1988). Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades como, por exemplo, nas indústrias químicas, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transportes e nos meios de comunicação, na odontologia e na medicina (Gentil, 2007).

Algumas das perdas ocasionadas pelo processo corrosivo são listadas abaixo:

- Presença de trincas e rachaduras que comprometem peças e equipamentos;
- Desgaste prematuro de equipamentos e tubulações;
- Perda da eficiência de peças e equipamentos;

- Necessidade de substituição de equipamentos e tubulações;
- Projetos superdimensionados para suportar os efeitos da corrosão;
- Possibilidade de ocorrer acidentes;
- Poluição ambiental

### **3.3.1. Corrosão em cobre**

O cobre metálico é um material vastamente utilizado nos mais variados campos, tendo inúmeras aplicações, tais como:

- Arquitetura: coberturas, peças ornamentais, esculturas, estátuas, portas, janelas, etc;
- Indústria química: equipamentos (trocadores de calor, aquecedores, evaporadores, colunas de destilação)
- Indústria naval
- Engenharia: tubos e conexões, condução de energia (motores e circuitos elétricos), etc.

Isto se deve basicamente à sua capacidade de associar uma boa ductibilidade, alta condutividade térmica e elétrica e resistência a corrosão, além de formar ligas metálicas, como por exemplo: latão (Cu/Zn), bronze (Cu/Sn) e metal monel (Cu/Zn).

Feng, *et al.* (1997) usando métodos eletroquímicos e de análise de superfície investigaram algumas propriedades do cobre em solução aquosa. Em solução aquosa de pH 3, a superfície do cobre é recoberta por uma camada porosa de produtos de corrosão, o óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Nas soluções de pH 4 e 5, a formação de  $\text{Cu}_2\text{O}$  cúbico na superfície do cobre forma uma barreira para a dissolução do cobre. Em soluções de pH entre 6 e 9, o filme óxido ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) torna-se mais protetor. Porém, somente em pH 10 um filme fino e compacto de  $\text{Cu}_2\text{O}$  é formado e uma passivação espontânea é observada. Aumentando ainda mais o pH para 12 e 13, a superfície do cobre é coberta por uma camada do filme protetor de óxido de cobre monoclínico ( $\text{CuO}$ ). Assim sendo,

quanto mais baixo o pH mais susceptível a corrosão é o cobre. Na indústria é comum o uso de soluções ácidas (ácido sulfúrico ou ácido clorídrico) em equipamentos feitos com cobre, fazendo-se necessário a utilização de métodos de proteção para o cobre em meio ácido. Os inibidores são um dos melhores métodos usados para solucionar o problema da corrosão do cobre em meio ácido.

Os compostos azóis, tais como benzotriazóis (BTA), são bastante conhecidos por proteger a superfície do cobre contra corrosão. BTA e seus derivados são excelentes inibidores para cobre e suas ligas em vários meios (Stupnisek-Lisac, *et al.*, 2002). Estudos têm mostrado que o filme protetor formado na superfície do cobre, na presença de benzotriazol, é um complexo formado entre Cu(I) e BTA. Este complexo estabiliza o Cu(I) na superfície do cobre protegendo-o contra corrosão, na forma de [Cu(I)BTA] (Rubim, *et al.*, 1983). Entretanto, existe uma desvantagem no uso BTA que é sua alta toxicidade. Deste modo, embora haja muitos estudos envolvendo inibidores, existe ainda a necessidade de se encontrar compostos que apresentem bons resultados para a proteção do cobre e que sejam menos tóxicos.

### ***3.3.2. Sistemas de proteção contra corrosão***

Devido ao custo elevado dos danos causados pela corrosão, o estudo de maneiras para controlar a corrosão torna-se extremamente importante.

Os sistemas de proteção contra corrosão mais utilizados são:

***Proteção catódica*** - A proteção catódica consiste em eliminar, por um processo artificial, as áreas anódicas da superfície do metal fazendo com que toda estrutura adquira comportamento catódico. Como consequência, o fluxo de corrente elétrica anodo/catodo deixa de existir e a corrosão é totalmente eliminada. Este é o caso de quando se usa os anodos de sacrifício, no qual o fluxo de corrente elétrica fornecido origina-se da diferença de potencial existente entre o metal a proteger e o outro escolhido como ânodo e que ocupa uma posição mais elevada na tabela de potenciais.

**Proteção anódica** - A proteção anódica é um método de resistência à corrosão que é baseada na formação de uma película protetora nos materiais metálicos, por aplicação de corrente anódica externa.

**Revestimentos** - Os revestimentos protetores são películas aplicadas sobre a superfície metálica e que dificultam o contato da superfície com o meio corrosivo, objetivando minimizar a degradação da mesma pela ação do meio.

**Inibidores** - Os inibidores de corrosão serão estudados mais detalhadamente a seguir.

### **3.3.2.1. Inibidores de Corrosão**

Inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão. Segundo Gentil (2007) a inibição da corrosão é resultado da atuação de um ou mais mecanismos:

1. O inibidor adsorve sobre a superfície metálica por adsorção química e forma uma película protetora fina, constituindo-se apenas do inibidor ou de uma combinação do inibidor e íon metálicos da superfície;
2. O inibidor provoca a formação de uma película de óxido protetor do metal base;
3. O inibidor reage com um componente potencialmente corrosivo, presente no meio aquoso.

Os inibidores são classificados de diversas formas, das quais podemos destacar algumas: os inibidores que afetam a reação anódica, catódica, ou ambas e, de acordo com sua atuação, são classificados como inibidores anódicos, catódicos e de adsorção.

**Inibidores anódicos** - Os inibidores anódicos atuam reprimindo reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do anodo. Funcionam, geralmente, reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, gerando um filme aderente e extremamente

insolúvel na superfície do metal. Exemplo: fosfatos, nitratos, silicatos, etc.

***Inibidores catódicos*** – Os inibidores catódicos formam produtos insolúveis nas áreas catódicas. Esses compostos insolúveis envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, reprimindo assim, as reações catódicas. Exemplo: Sulfatos de zinco, magnésio ou níquel.

***Inibidores de adsorção*** – Os inibidores de adsorção são compostos que têm a capacidade de formar películas por adsorção à superfície metálica, criando uma película protetora sobre as áreas anódicas e catódicas. Exemplo: aminas, uréia, etc.

Os inibidores podem também ser classificados quanto à natureza química, como inibidores orgânicos ou inorgânicos. E também quanto à capacidade do inibidor para passivar o metal, como inibidores oxidantes ou não-oxidantes. Inibidores oxidantes não requerem presença de oxigênio dissolvido no meio, como ocorre com inibidores não-oxidantes.

O primeiro passo na ação de inibidores de corrosão orgânicos em soluções ácidas é usualmente a adsorção na interface metal-solução. A adsorção requer a existência de forças atrativas entre o adsorbato e o metal. De acordo com o tipo de forças, a adsorção pode ser química ou física ou uma combinação de ambas. A adsorção física deve-se à atração eletrostática entre íons do inibidor orgânico ou dipolos e a superfície do metal eletricamente carregada. Adsorção química por sua vez, deve-se à interação entre o par de elétrons ou elétrons  $\pi$  com o metal formando uma ligação coordenada. Isto pode ser alcançado pela presença de heteroátomos (P, Se, S, N, O) com par de elétrons livres ou anéis aromáticos nas moléculas inibidoras. (Quartarone, *et al.*, 2003)

### ***3.3.2.2 Polímeros como inibidores de corrosão***

Nos últimos anos, trabalhos têm sido desenvolvidos relatando o efeito de inibição da corrosão em materiais metálicos por diversos polímeros solúveis em solução aquosa. A ação inibidora dos polímeros está relacionada com a presença em sua estrutura de vários centros de



adsorção, como anéis aromáticos e heteroátomos (oxigênio e nitrogênio). A interação destes compostos com a superfície metálica induz a formação de um filme polimérico protetor que reduz a taxa de corrosão (Chetouani, *et al.*, 2003).

Schweinsberg, *et al.*, (1996) avaliaram o efeito inibidor dos polímeros poli(vinilpirrolidona) e poli(etilenoimina) na corrosão de cobre em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e mostraram que ambos polímeros diminuem as velocidades das reações de corrosão anódicas e catódicas. Evidenciaram também que, para poli(vinilpirrolidona) a interação ocorre através do átomo de oxigênio, enquanto a poli(etilenoimina) interage através do átomo de nitrogênio.

Abed, *et al.*, (2001) introduziram mudanças na estrutura do poli(4-vinilpiridina) pela mistura com poli(3-óxido bromo etileno) e observaram uma alta eficiência de inibição na corrosão de liga Cu-Zn em ácido nítrico 0, 5 mol  $\text{L}^{-1}$ , e que a porcentagem desta eficiência aumenta com a concentração do polímero, atingindo um valor máximo de 98% na concentração de  $10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$ .

Os polímeros podem apresentar múltiplos sítios de coordenação, agindo como um ligante quelato. Assim sendo, os compostos poliméricos se fixam mais fortemente na superfície de espécies metálicas quando comparados com seus monômeros análogos. Por esta razão, inúmeros estudos vêm sendo realizados com intuito de avaliar o efeito de polímeros como inibidores de corrosão.

Amin, *et al.* (2009), estudaram a influência do poli(ácido acrílico) com diferentes massas moleculares (1.800, 11.000 e 14.000 g  $\text{mol}^{-1}$ ) na inibição da corrosão de alumínio em soluções alcalinas fracas (pH 8 e 10) a 30°C. Os resultados demonstraram que este polímero inibe a corrosão alcalina, devido à adsorção do polímero na superfície do Al. A eficiência de inibição aumenta com os aumentos, na concentração, na massa molar e no tempo de imersão.

O efeito do poli(etilenoimina) (PEI) como inibidor para corrosão de aço carbono ASTM 420 em solução aquosa de NaCl 3% foi avaliado por Finsgar, *et al.* (2009). Os resultados de polarização linear e cíclica mostram uma alta eficiência de inibição do poli(etilenoimina). Além disso, as medidas de polarização cíclica indicam que a PEI atua

como um inibidor para corrosão pela formação de buracos localizados (pitting). Os testes de imersão indicam um marcável efeito protetor para corrosão uniforme e que uma vez que a camada protetora é formada, é bastante estável, mesmo em solução de NaCl. A camada de PEI se mostrou bastante eficaz ao impedir a difusão da espécie iônica do filme para a solução, assim como o ataque do ânion cloreto na presença de sal.

A eletropolimerização de monômeros também pode ser utilizada para formar filmes poliméricos com potencial para inibição da corrosão na superfície de materiais metálicos. A eletropolimerização de m-aminofenol sobre cobre em solução aquosa contendo ácido fosfórico foi alcançada empregando ciclos voltamétricos em três diferentes velocidades de variação do potencial 10, 50 e 100 mV s<sup>-1</sup>. Os resultados mostram que o efeito do filme de poli(aminofenol) sobre a corrosão do cobre depende da velocidade de variação do potencial utilizada para eletrodeposição. Encontrou-se que os filmes sintetizados em curto período de imersão com velocidade de variação do potencial de 50 mV s<sup>-1</sup> apresentam uma alta performance na proteção contra corrosão, os filmes sintetizados em 10 mV s<sup>-1</sup> apresentaram proteção moderada e os filmes sintetizados em 100 mV s<sup>-1</sup> apresentaram menor proteção. Contudo, após longo período de imersão, a ordem de performance encontrada foi 100>10>50 mV s<sup>-1</sup>. (Bereket e Duran, 2009)

Em outro estudo, um revestimento de poli(o-anisidina) foi sintetizado sobre cobre por polimerização eletroquímica e seu efeito sobre a corrosão em solução aquosa de NaCl 3% foi investigada pela técnica de polarização potenciodinâmica. As curvas de polarização mostraram que o revestimento polimérico aumenta o potencial de corrosão e reduz a taxa de corrosão drasticamente: a taxa de corrosão para o cobre revestido com o filme de poli(o-anisidina) é 100 vezes menor do que para o Cu sem revestimento. (Patil, *at al.*, 2004)

O caráter inibidor de um composto pode ser realçado pela adição de um ânion à solução. Compostos orgânicos têm sido utilizados como inibidores de corrosão. Contudo, em meio ácido, estes compostos podem estar protonados e, assim, formar cátions orgânicos. Considerando que a superfície metálica em meio ácido encontra-se carregada positivamente, ocorre uma redução da eficiência de inibição

para estes compostos (Schweinsberg, *et al.*, 1997). A adição de ânions com carga negativa mostra-se, então, uma alternativa para aumentar a eficiência de inibição destes compostos em meio ácido.

A inibição da corrosão de aço carbono em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizando poli(acrilamida) (PA) na presença de iodeto foi estudada utilizando os métodos de perda de massa e desprendimento de hidrogênio. Os resultados obtidos mostram que a eficiência de inibição aumenta com o aumento na concentração de PA e decresce com a temperatura. A eficiência da PA aumenta sinergisticamente com a adição de KI. Segundo os autores, Umoren e Ebenso (2007), a forte adsorção química dos íons iodetos na superfície metálica é responsável pelo efeito sinérgico observado. O inibidor catiônico (polímero) é adsorvido por atração eletrostática na superfície do metal enquanto os íons iodetos são adsorvidos por adsorção química. A estabilização dos íons iodeto adsorvidos com os cátions poliméricos leva a um alto grau de recobrimento e assim maior inibição.

Laraby, *et al.*, (2004) testaram o efeito inibidor de poli(4-vinilpiridina) e iodeto de potássio na corrosão do aço carbono em  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e verificaram que a ação inibidora do P4VP é consideravelmente maior quando se dá a adição de iodeto de potássio.

Como pode ser observado, poli(vinilpiridinas) apresentam as mais diversas aplicações, tais como: na preparação de blendas poliméricas, sensores de umidade, separação de gases, pré-concentração de metais, catalisadores, inibidores de corrosão, etc. Em face dessas considerações, neste trabalho optou-se por estudar a aplicação destes polímeros como inibidores de corrosão para cobre, avaliando a formação de complexos polímero-metal entre o cobre e as poli(vinilpiridinas).



## CAPÍTULO 4

---

### **PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE COMPLEXOS FORMADOS ENTRE OS POLÍMEROS POLI(2-VINILPIRIDINA) E POLI(4-VINILPIRIDINA) COM Cu(II) NA PRESENÇA DO ÂNION TIOCIANATO**

#### ***4.1 Resumo***

Neste capítulo foi estudada a formação de complexos entre os polímeros poli(2-vinilpiridina) (P2VP) e o poli(4-vinilpiridina) (P4VP) com o cátion Cu(II) na presença do ânion tiocianato. Os complexos foram preparados em várias razões mol/mol (íons Cu(II)/ mol da unidade monomérica do polímero) pela mistura de soluções do respectivo polímero em ácido acético 3% e soluções de nitrato de cobre e tiocianato de potássio. A caracterização dos complexos foi realizada através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial.

#### ***4.2 Procedimento Experimental***

##### ***4.2.1 Materiais***

Os polímeros P2VP e P4VP, da Scientific Polymer Products, de massa molecular  $200.000 \text{ g mol}^{-1}$ , o nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), da NUCLEAR, o tiocianato de potássio (KSCN), da Merck, reagentes analíticos e o ácido acético, da Ecibra Reagentes Analíticos, foram utilizados sem prévia purificação. Água destilada e deionizada foi utilizada para o preparo de todas as soluções.

##### ***4.2.2 Preparação dos complexos***

Os complexos foram preparados pela mistura de soluções dos polímeros e diferentes soluções de nitrato de cobre e tiocianato de potássio. Os componentes da mistura foram dissolvidos em 15 mL de ácido acético 3%. Após completa dissolução, as soluções de polímero,

de nitrato de cobre e de tiocianato de potássio foram misturadas e mantidas sob agitação por 24 h. O produto sólido obtido foi filtrado, lavado com água deionizada e mantido numa estufa a 70°C para secagem e posterior caracterização. Diversas razões molares com relação à unidade monomérica do polímero, do íon Cu(II) e do ânion tiocianato foram preparadas (P4VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup>)

#### *4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho*

Os espectros na região do infravermelho do polímero puro e dos complexos foram obtidos na forma de pastilhas de KBr. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento Perkin-Elmer PC-16 com transformada de Fourier, resolução de 4 cm<sup>-1</sup> na faixa situada entre 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

#### *4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros e dos complexos formados foram determinadas por DSC num equipamento Shimadzu DSC 50, calibrado com índio ( $T_m = 156,6$  °C). Neste experimento aproximadamente 5 mg de amostra foram colocadas em um porta-amostra de alumínio. Para se eliminar a história térmica das amostras, foram efetuados choques térmicos. Para tanto as amostras foram aquecidas até 150 °C e imediatamente resfriadas em nitrogênio líquido. A seguir foi realizada a segunda corrida, na faixa de 30-250 °C, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL min<sup>-1</sup> e com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi obtida no ponto de inflexão entre as linhas bases ocasionado pela variação da capacidade calorífica da amostra.

#### *4.2.5 Curvas de Termogravimetria (TGA)*

As curvas de termogravimetria dos polímeros e dos complexos foram obtidas num equipamento Shimadzu TGA-50. Para estes experimentos foram empregadas amostras com massas entre 5 e 10 mg,

que foram colocadas em um porta amostras de platina (Pt) e submetidas à taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e atmosfera de nitrogênio com fluxo de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , em corridas partindo da temperatura ambiente até  $900^{\circ}\text{C}$ .

### 4.3 Resultados e Discussão

A espectroscopia na região do infravermelho é um método físico de análise extremamente útil no sentido da elucidação de estruturas de compostos de coordenação, considerando os processos de quebra e/ou formação de ligações químicas, ou até mesmo na identificação de interações como ligações de hidrogênio. A caracterização pode ser feita através de deslocamentos, variações na intensidade, alargamento ou aparecimento de novas bandas. No espectro na região do infravermelho das poli(vinilpiridinas), as bandas referentes às vibrações de estiramento C=C e C=N do anel piridínico ocorrem na região entre  $1600$  e  $1300 \text{ cm}^{-1}$  como mostra a tabela 4.1

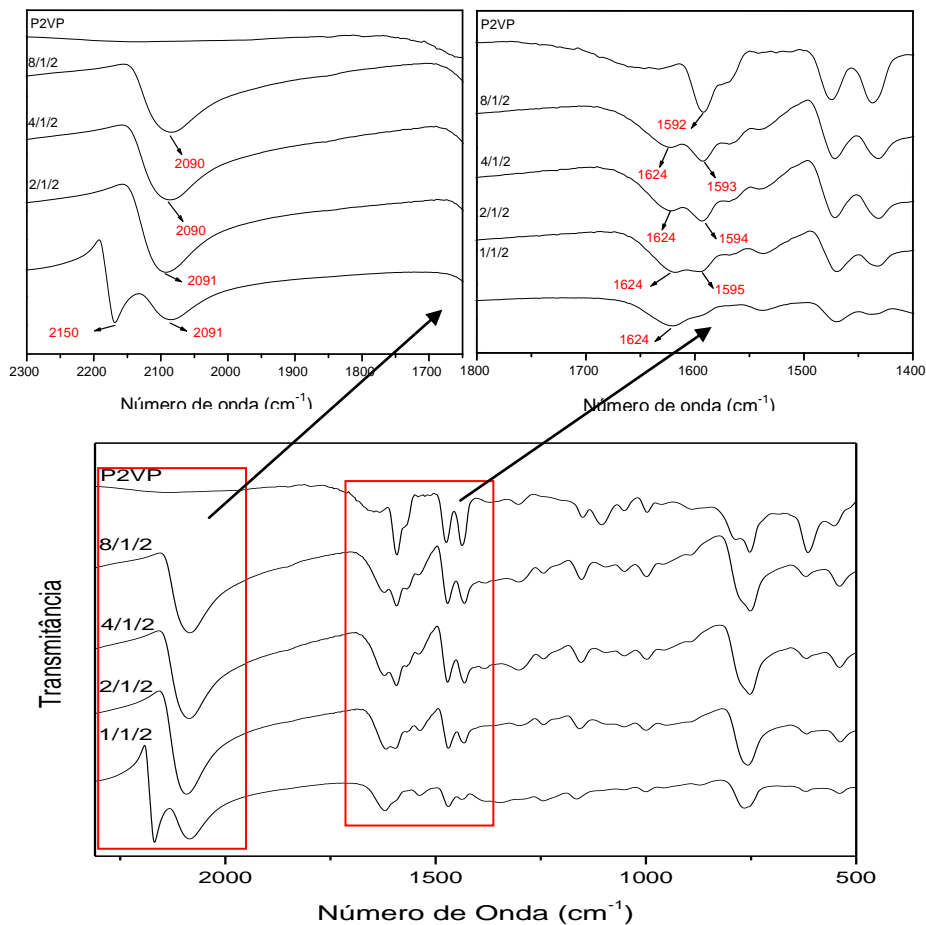
**Tabela 4.1** – Atribuição das principais bandas dos polímeros P2VP e P4VP.

Vibração	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) – P2VP	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) – P4VP
Estiramento C-N (anel)	1592	1598
Estiramento C-C do anel	1471	1557
	1435	1417
	998	994
Deformação angular do anel	746	750
Deformação do anel (plano)	607	610

As bandas observadas em  $1592$  e  $1598 \text{ cm}^{-1}$  para P2VP e P4VP, respectivamente, estão relacionadas com a vibração de estiramento C=N (Acar e Tulun, 2001). Esta banda característica do anel

piridínico exibe um deslocamento para números de onda maiores quando o átomo de nitrogênio está coordenado a íons metálicos e, assim, pode ser utilizada para caracterização da formação de ligação entre o nitrogênio e íons cobre.

Os espectros na região do infravermelho para os complexos P2VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> são mostrados na figura 4.1.



**Figura 4.1** – Espectros na região do infravermelho para o polímero puro e para os complexos P2VP/CuNO<sub>3</sub>/KSCN. A razão em mol P2VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> está



indicada em cada espectro. Gráficos inseridos: ampliação da região entre 2300 – 1650  $\text{cm}^{-1}$  e 1800 – 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros mostram o aparecimento de uma nova banda em 1624  $\text{cm}^{-1}$  de estiramento C=N para os complexos P2VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> quando comparados ao P2VP puro. Esta nova banda está associada à formação de ligação química entre o nitrogênio piridínico e o cátion metálico Cu(II). Wu, *et al.*, (2003) estudaram o complexo poli(4-vinilpiridina-co-divinilbenzeno)-Cu(II), e os espectros na região do infravermelho para este complexo mostraram o surgimento de uma nova banda em 1616  $\text{cm}^{-1}$ , a qual foi atribuída como sendo relativa à vibração da ligação C-N no complexo piridina-Cu(II). A intensidade desta banda aumenta com o aumento da concentração de íons Cu(II), o que corrobora a atribuição dos autores.

Os espectros na região do infravermelho para os complexos P4VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> são mostrados na figura 4.2.

Nos espectros na figura 4.2 observa-se um deslocamento da banda de estiramento C=N do anel piridínico, de 1598  $\text{cm}^{-1}$  no polímero puro, para 1612  $\text{cm}^{-1}$  nos complexos, caracterizando também a formação de ligação química entre o nitrogênio piridínico e o cátion Cu(II). A formação de ligação Cu(II)-Nitrogênio piridínico ocorre por doação do par eletrônico e os aspectos sinérgicos de retrodoação que se manifestam neste tipo de ligação levam a um aumento na ordem de ligação C=N, o que provoca um deslocamento para números de onda maiores, deslocamento este proporcional à interação Cu(II)-piridina. Neste caso, uma nova banda referente à interação entre o nitrogênio piridínico e os íons cobre também aparece em comprimento de onda maior. Contudo, como as bandas das formas piridínicas livres e complexadas ocorrem muito próximas, há uma sobreposição de bandas o que resulta na observação de um deslocamento. Belfiore, *et al.* (1999) estudando a formação do complexo P4VP/Ru<sup>2+</sup> observaram o deslocamento desta banda para 1615  $\text{cm}^{-1}$  no complexo obtido.

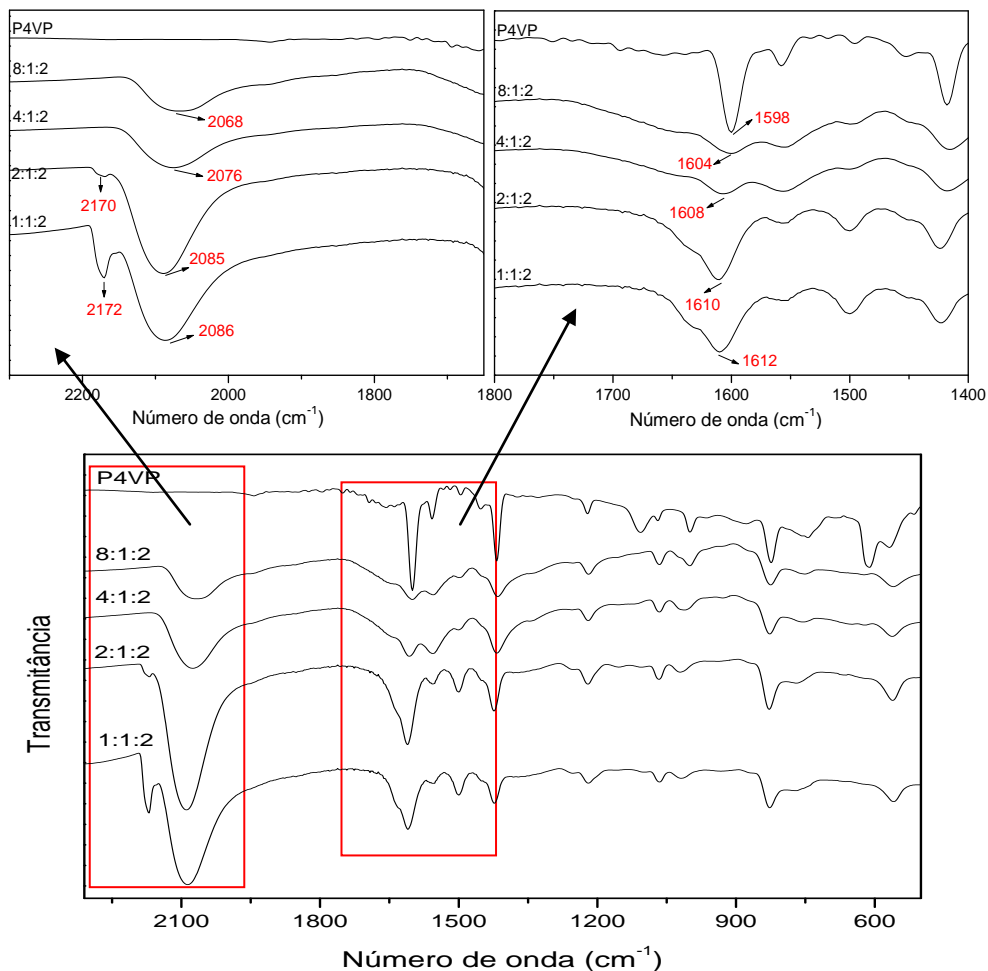


Figura 4.2 – Espectros na região do infravermelho para o polímero puro e para os complexos P4VP/CuNO<sub>3</sub>/KSCN. A razão em mol P4VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> está indicada em cada espectro. Gráficos inseridos: ampliação da região entre 2300 – 1650 cm<sup>-1</sup> e 1800 – 1400 cm<sup>-1</sup>.

A espectroscopia na região do infravermelho pode ser utilizada também para avaliar o tipo de coordenação do íon tiocianato. O grupo

SCN<sup>-</sup> pode estar coordenado a um átomo metálico através do nitrogênio ou do enxofre, ou ambos (M-NCS-M), formando ponte com o centro metálico (Nakamoto, 1986). Toeniskoetter e Solomon (1968) examinaram diversos complexos de aminas com Cu(I) e Cu(II) com tiocianatos, e constataram que os modos vibracionais do tiocianato fornecem uma distinção clara entre compostos de cobre mono e divalentes. Foi observado que os complexos com Cu(I) apresentaram-se ligados pelo átomo de enxofre (S) enquanto que os complexos com Cu(II) apresentaram-se ligados pelo nitrogênio (N). Os critérios para estabelecer o modo como o tiocianato apresenta-se ligado nos complexos baseiam-se nas frequências encontradas para os três modos vibracionais do íon tiocianato, os estiramentos  $\nu(\text{CN})$  e  $\nu(\text{CS})$ , e o modo de deformação angular  $\delta(\text{NCS})$ .

Nos espectros da Figura 4.1 e da Figura 4.2, pode-se verificar a presença de bandas dos ligantes poliméricos P2VP e P4VP na região de 720-860, o que dificulta a avaliação do tipo de ligação do grupo SCN<sup>-</sup> através da banda originada pelo estiramento C-S, tendo em vista que este modo vibracional, em geral, apresenta uma banda pouco intensa nesta região do espectro. (Wu e Chung, 1986)

Nos espectros das Figuras 4.1 e 4.2, as bandas vibracionais relativas ao estiramento C-N do ânion tiocianato são observadas em 2090 cm<sup>-1</sup> para o complexo com P2VP e na faixa de 2068-2086 cm<sup>-1</sup> para o complexo com P4VP. Complexos com tiocianato coordenado ao centro metálico através da ligação metal-enxofre apresentam bandas próximas ou acima de 2100 cm<sup>-1</sup>, enquanto isotiocianatos complexos, coordenados através do nitrogênio, exibem bandas em números de ondas menores (Bailey, *et al.*, 1971) Estes resultados sugerem que o íon tiocianato apresenta-se ligado ao centro metálico Cu(II) através do nitrogênio, como foi sugerido para o complexo Cu(SCN)<sub>2</sub>(piridina)<sub>2</sub> por Toeniskoetter e Solomon (1968), onde observou-se o estiramento C-N em 2078 cm<sup>-1</sup>, valor que é muito próximo aos observados neste trabalho. Embora este comportamento seja utilizado pelos autores citados como considerações para atribuição do modo de coordenação do ânion tiocianato, há que se levar em conta que modificações, principalmente na simetria (ou número de coordenação), podem alterar

significativamente os números de onda das bandas relativas ao tiocianato, sem necessariamente alterar o modo de coordenação, segundo os mesmos autores.

Outro fato a ser considerado é a formação de  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  quando na presença de excesso de íons cobre e tiocianato. Isto pode ser comprovado pelo aparecimento de novas bandas referente ao ânion tiocianato em  $2172\text{ cm}^{-1}$  (P2VP),  $2170\text{ cm}^{-1}$  (P4VP), para razão molar 1:1. Estas bandas foram atribuídas ao  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  mediante a comparação do espectro obtido ao misturar íons  $\text{Cu}(\text{II})$  e  $\text{KSCN}$  na ausência do polímero. Esta observação é indicativo que a complexação máxima para os polímeros ocorre para a razão molar de 2:1:2.

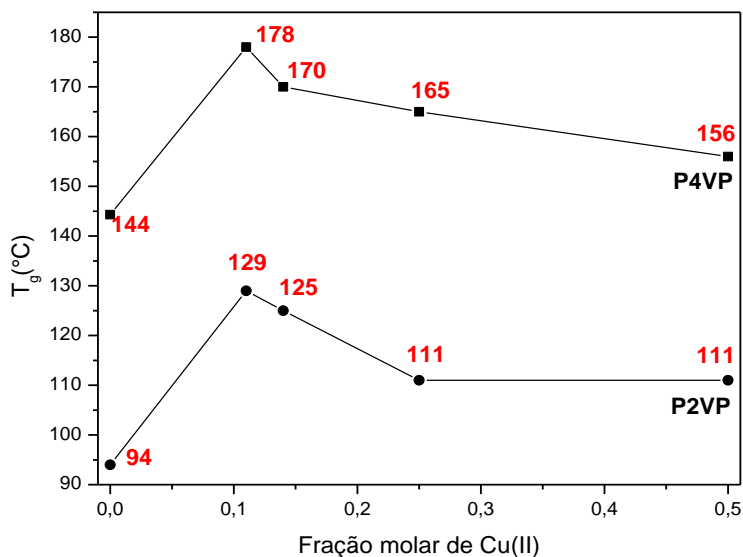
Através das curvas obtidas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) determinou-se a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para os polímeros puros e para os complexos. O P2VP apresenta  $T_g$  em  $94^\circ\text{C}$  e o P4VP em  $144^\circ\text{C}$ . Os valores de  $T_g$  obtidos para seus respectivos complexos estão apresentados na tabela 4.2.

**Tabela 4.2** – Valores de temperatura de transição vítrea para os complexos nas diversas relações Polímero/ $\text{Cu}(\text{II})/\text{SCN}^-$ .

Relação PVP/ $\text{Cu}(\text{II})/\text{SCN}^-$	Fração molar $\text{Cu}(\text{II})$	Temperatura de transição vítrea ( $^\circ\text{C}$ )	
		P2VP	P4VP
8:1:2	0,11	129	178
4:1:2	0,14	125	170
2:1:2	0,25	111	165
1:1:2	0,50	111	156

A figura 4.3 mostra a variação na  $T_g$  dos polímeros nos complexos em função da concentração de íons  $\text{Cu}(\text{II})$ . Os valores de  $T_g$  dos polímeros complexados são maiores quando comparados com os polímeros puros, alcançando um valor máximo e reduzindo gradativamente. O maior valor obtido foi  $129^\circ\text{C}$  para P2VP e  $178^\circ\text{C}$

para o P4VP, ambos para a relação 8:1 (mol da unidade monomérica do polímero/mol de Cu(II)) ou fração molar de íons Cu(II) de 0,1. Este valor fornece um aumento de 35°C na  $T_g$  do P2VP e 34 °C na do P4VP.

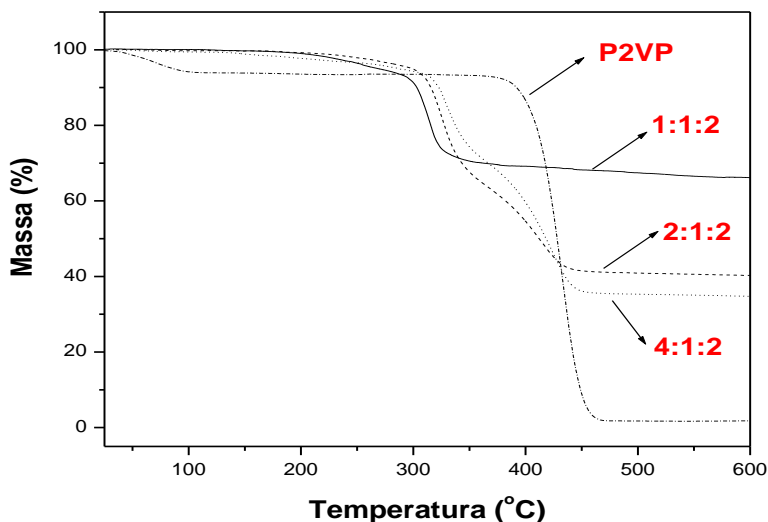


**Figura 4.3** – Gráfico da temperatura de transição vítrea do P2VP e do P4VP em função da fração molar do íon Cu(II) presente nos complexos Polímero/Cu(II)/SCN<sup>-</sup>.

Resultados semelhantes foram obtidos por Rodrigues, *et al.*, (2000) para os complexos obtidos entre P4VP e iodeto de cobre. Este aumento ocasionado na  $T_g$  revela que há uma redução na mobilidade das cadeias poliméricas devido a complexação do P4VP com os íons Cu(II). Diferentemente do fenômeno plastificante observado para alguns aditivos que diminuem o valor da  $T_g$  de alguns polímeros, metais de transição, em geral, aumentam a  $T_g$  de polímeros que possuem em sua cadeia grupos funcionais aptos a formação de complexos (Belfiore, *et al.*, 1992). Plastificantes interagem fracamente com o polímero via forças de van der Waal, ao passo que, metais de transição podem formar ligações  $\sigma$  e  $\pi$  com o grupo funcional adequado na macromolécula.

Desde modo, os metais de transição podem levar a formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas originando uma estrutura que tende a exibir mobilidade reduzida (Belfiore, *et al.*, 2001). A diminuição nos valores de  $T_g$  a partir da fração molar de Cu(II) igual a 0,11 deve-se, muito provavelmente, ao fato de que, com o aumento no grau de complexação (maior quantidade de íons Cu(II)), há um afastamento gradativo das cadeias poliméricas, o que tornaria o polímero menos rígido com maiores quantidades de Cu(II).

Na figura 4.4 são mostradas as curvas termogravimétricas para o polímero P2VP puro e seus respectivos complexos.



**Figura 4.4** – Curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P2VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> obtidos na forma de precipitado. A razão em mol P2VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> está indicada na figura.

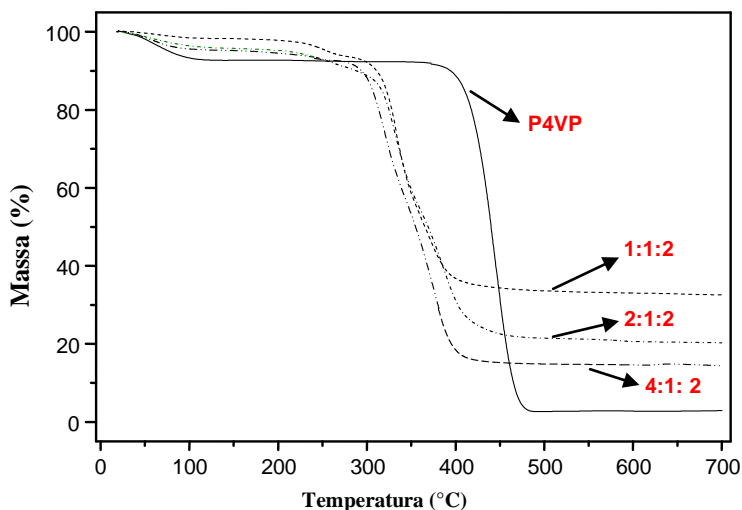
Inicialmente pode ser observada uma perda de massa entre 50 e 150°C para o P2VP puro, perda que pode ser atribuída à evaporação de moléculas de água utilizadas para preparação na amostra. Por outro lado, a perda de massa relativa à degradação do polímero P2VP ocorre em apenas um estágio entre 350°C e 470 °C

Nos complexos com P2VP, ocorre uma perda de massa inicial na faixa entre 50 e 150°C, caracterizada como evaporação de água

presente nas amostras. Observou-se um decréscimo nas temperaturas de decomposição dos complexos quando comparadas com a do polímero puro, assim como a presença de dois estágios de decomposição para os complexos com relações 2:1:2 e 4:1:2, e apenas um estágio para a relação 1:1:2. Estes estágios de decomposição ocorrem na faixa entre 300 e 450 °C.

As variações de perda de massa em função da temperatura para o polímero P4VP e seus respectivos complexos são mostradas na figura 4.5. Para o P4VP se observa uma perda de massa entre 50 e 150°C, atribuída à evaporação de moléculas do solvente. O polímero apresenta apenas um estágio de decomposição, que se inicia em 350 °C, e finaliza-se em cerca de 470 °C, com perda de massa total da amostra.

Para os complexos com P4VP, ocorre uma perda de massa inicial na faixa entre 50 e 150°C, devido à evaporação de água. As curvas de Termogravimetria dos complexos apresentam dois estágios de decomposição, entre 300 °C e 500 °C.

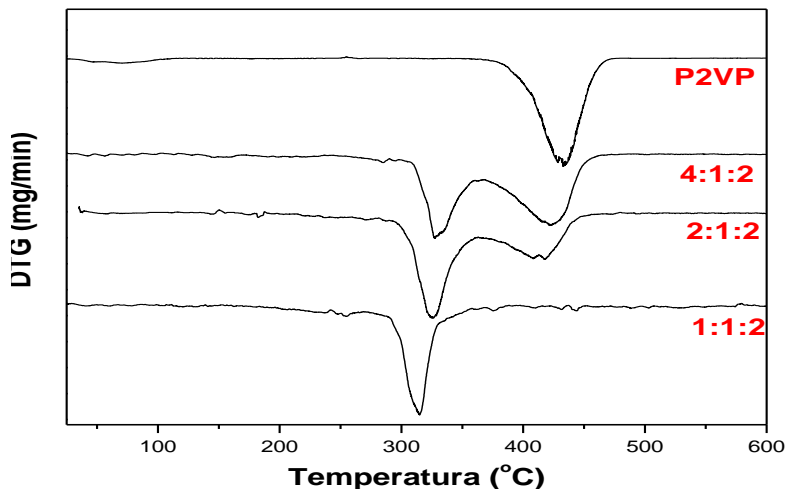


**Figura 4.5** – Curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P4VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> obtidos na forma de precipitado. A razão em mol P4VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> está indicada na figura.

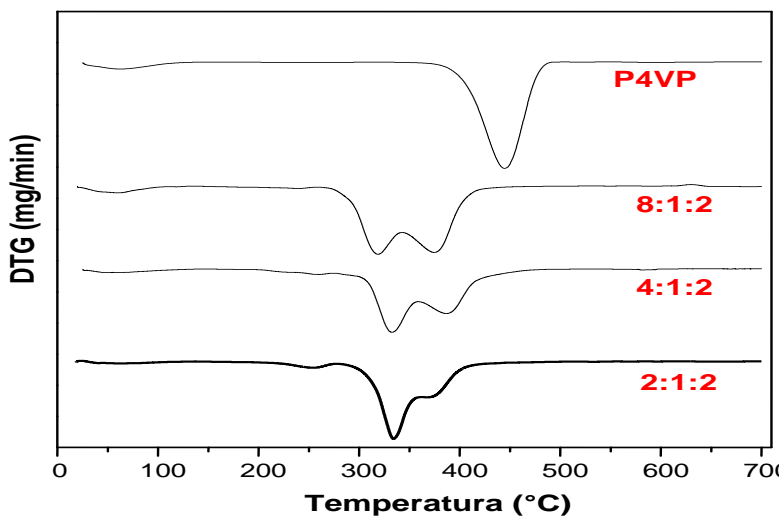
Utilizando-se como base do produto final de decomposição do complexo o sulfeto cúprico,  $\text{CuS}$ , uma relação da ordem de  $\text{Cu}(\text{P4VP})_2(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi proposta fazendo-se uso das percentagens de perda de massa das curvas termogravimétricas 2:1:2 e 1:1:2. Sulfetos metálicos são os produtos de degradação de sais de tiocianato, como tiocianato de magnésio. Considera-se também a formação exclusiva desse composto devido ao fato de que a degradação do P4VP ocorre com perda de massa total, isto é, sem resíduos. Já para os complexos formados com P2VP, não há uma relação de números inteiros como para o P4VP. Considerando-se a formação de sulfeto de  $\text{Cu(II)}$  com produto de degradação, há uma relação de proporção do sal  $\text{Cu/P2VP/SCN}^-$  da ordem de 1:0,5:2, o que implica num menor grau de complexação entre  $\text{Cu(II)}$  e o polímero P2VP quando comparado com o complexo com P4VP. Essa menor proporção de unidades de P2VP complexadas deve-se certamente ao maior impedimento estérico. É importante ressaltar que, ao se passar da relação 4:1:2 para 2:1:2 no P4VP, há um aumento proporcional no resíduo de degradação térmica, o que não ocorre para o P2VP.

As derivadas das curvas termogravimétricas apresentadas na figura 4.6 e 4.7 mostram que há uma relação entre os estágios de perda de massa e a concentração de íons  $\text{Cu(II)}$ . Uma maior perda de massa, no primeiro estágio, é observada para amostras com maior concentração de  $\text{Cu(II)}$ . Este comportamento é um indicativo de que apenas alguns grupos piridínicos são complexados quando a concentração de íon  $\text{Cu(II)}$  é menor. Assim, aparecem dois estágios de degradação: um primeiro dos grupos piridínicos, onde ocorre a complexação, e um segundo no qual ocorre a degradação da parte da cadeia polimérica onde não ocorreu complexação. À medida que se aumenta a concentração de  $\text{Cu(II)}$ , mais grupos piridínicos são complexados e, então, há um aumento de perda de massa no primeiro estágio. Corroborando com os resultados de infravermelho, onde ocorre um deslocamento do estiramento C-N para maiores comprimentos de onda à medida que se aumenta a concentração de  $\text{Cu(II)}$ .





**Figura 4.6** – Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P2VP/CuNO<sub>3</sub>/KSCN obtidos na forma de precipitado. A razão em mol P2VP/Cu(II) está indicada em cada espectro.



**Figura 4.7** – Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para o polímero puro e os complexos P4VP/CuNO<sub>3</sub>/KSCN obtidos na forma de precipitado. A razão em mol P4VP/Cu(II) está indicada em cada espectro.

Nota-se que todos os complexos se degradam a uma temperatura menor do que a temperatura de degradação do polímero puro. Isto evidencia que a formação do complexo provocou uma redução na estabilidade térmica do polímero complexado. Verifica-se ainda que, ao aumentar-se a concentração de íons Cu(II) na síntese dos complexos, há um correspondente aumento de perda de massa no primeiro estágio de degradação do polímero, ou seja, ocorre uma maior perda de massa a uma temperatura menor.

Para os complexos com P2VP na proporção 1:1 foi observada uma menor temperatura de decomposição, sugerindo que haja uma maior interação com o íon metálico, bem como uma nítida mudança no mecanismo de degradação do material, já que o perfil da curva termogravimétrica se mostra diferente frente às curvas nas outras razões molares. Este comportamento deve-se muito provavelmente à presença de Cu(SCN)<sub>2</sub>, cuja decomposição térmica, em sais de tiocianato, resulta na formação de sulfeto cúprico, CuS. Assim, para a relação 1/1 a complexação já se mostra máxima e a etapa de decomposição de degradação do complexo é conjunta com a decomposição do Cu(SCN)<sub>2</sub>. Cabe ressaltar que a presença de Cu(SCN)<sub>2</sub> encontra concordância com os resultados de infravermelho e calorimetria exploratória diferencial. Acredita-se que nos complexos, a restrição da mobilidade, devida à significativa interação íon metálico/nitrogênio piridínico, provoca mudanças significativas na distribuição eletrônica do anel piridínico e possíveis pontos de tensões na cadeia, afetando, assim, as ordens de ligação e conseqüentemente a energia das mesmas. Isso pode acarretar no enfraquecimento de algumas ligações e, então, favorecer o processo de degradação. Para esclarecer este comportamento Inagaki, *et al.*, (1978) estudaram a degradação térmica de poli(vinilpiridinas) complexadas com cloretos de metais de transição usando termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massa. No produto de degradação do polímero puro observaram a presença majoritária do monômero e alguns dímeros, mostrando que as poli(vinilpiridinas) são predominantemente despolimerizadas. Quando este polímero é complexado com metais de

transição a quantidade de monômero diminui e a quantidade de dímeros, 2-etilpiridina e 2-metilpiridina aumenta. Este resultado mostra que as reações térmicas de degradação são modificadas com a complexação.

#### ***4.4 Conclusões Parciais***

Os espectros na região do infravermelho mostram que a complexação entre os íons Cu(II) e os polímeros poli(2-vinilpiridina) e poli(4-vinilpiridina) ocorre através da formação de ligação química com os átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos. Assim como o ânion tiocianato apresenta-se ligado ao centro metálico Cu(II) através do átomo de nitrogênio. Os resultados de DSC mostram que para todos os complexos estudados houve um aumento no valor da  $T_g$  do polímero quando comparado ao valor da mesma no polímero puro, sugerindo a redução da mobilidade das cadeias poliméricas devido a complexação do P4VP com íons Cu(II). Verificou-se através das curvas termogravimétricas que a estabilidade térmica dos diversos complexos estudados é influenciada pelos íons Cu(II), visto que os complexos se decompõem a uma temperatura inferior que a do polímero P4VP puro.



## CAPÍTULO 5

---

# **INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA QUÍMICA DO POLÍMERO POLI(VINILPIRIDINA) NA FORMAÇÃO DO COMPLEXO POLÍMERO-METAL COM Cu E SCN<sup>-</sup> NA SUPERFÍCIE DE UM ELETRODO DE COBRE E SEU POTENCIAL COMO INIBIDOR DE CORROSÃO**

### ***5.1 Resumo***

Neste capítulo o efeito da estrutura química das unidades monoméricas de poli(2-vinilpiridina) e poli(4-vinilpiridina) no crescimento de filmes sobre a superfície de cobre foi estudado através de métodos eletroquímicos, espectroscópicos e termogravimétricos. Em ambiente ácido (ácido acético de 3% v/v) e na presença de KSCN, os cátions de cobre eletroquimicamente gerados reagiram rapidamente com SCN<sup>-</sup> e P2VP ou P4VP, formando compostos de coordenação os quais se depositaram na superfície do cobre como um filme. Os filmes de P2VP e P4VP crescidos da superfície do cobre foram obtidos através de complexação com o íon cobre, mas as características de cada complexo polímero-metal foram fortemente dependentes da estrutura química do isômero, além da atuação como eficazes barreiras protetoras e assim reduzindo a dissolução metálica (corrosão).

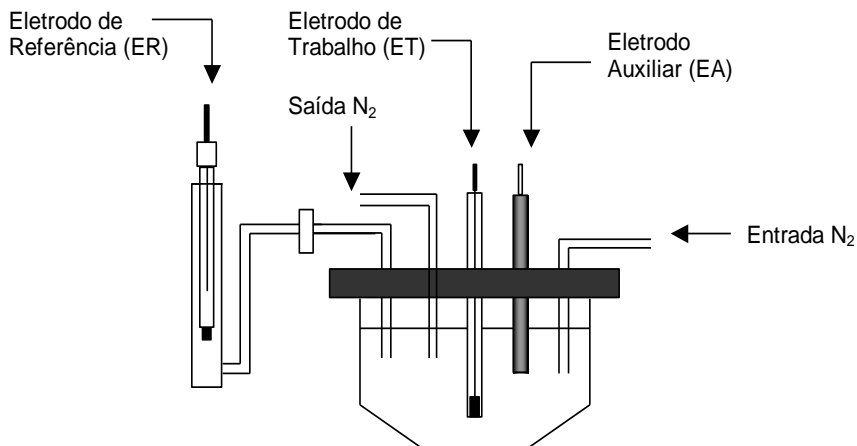
### ***5.2 Procedimento Experimental***

#### ***5.2.1 Reagentes e Soluções***

A descrição do material utilizado neste capítulo pode ser encontrada no item 4.2.1 do capítulo 4. As soluções empregadas foram misturas de P2VP ou P4VP com ácido acético 3%, KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup> preparadas a partir de água deionizada. Nos ensaios as soluções foram desoxigenadas através do borbulhamento de nitrogênio durante 8 min. Uma atmosfera saturada de nitrogênio foi mantida durante todos os experimentos eletroquímicos.

### 5.2.2 Sistema Eletroquímico

As medidas de voltametria cíclica foram feitas com auxílio de um potenciostato Radiometer Copenhagen VoltaLab® 10 juntamente com o logiciário VoltaMaster 4.0 para aquisição e tratamento de dados. A célula eletroquímica utilizada continha 5 aberturas: três foram utilizadas para os eletrodos e duas para borbulhamento de nitrogênio. O contra eletrodo (CE) foi um bastão de grafite e o eletrodo de referência (ER) foi um Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) conectado à célula através de um capilar de Luggin-Habber. Todos os potenciais mencionados neste trabalho referem-se a este eletrodo. O eletrodo de trabalho (ET) foi um disco de cobre eletrolítico (99,99 % de pureza) com área geométrica de  $0,52 \text{ cm}^2$ . Antes dos experimentos, a superfície do eletrodo foi polida mecanicamente com lixa e em seguida com alumina. Depois disto, o eletrodo foi limpo em ultrassom, desengordurado com acetona, lavado com água desionizada e secado com jatos de ar. Na figura 5.1 está representada esquematicamente a cela eletroquímica utilizada em todos os todos os experimentos.



**Figura 5.1** – Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

### 5.2.3 Síntese dos complexos

Os filmes gerados eletroquimicamente foram crescidos pela polarização estática por 30 min nos potenciais que correspondem ao processo de oxidação  $\text{Cu}(0)/\text{Cu}(\text{I})$   $E_p^1 = -0.40 \text{ V}$  na presença de P2VP ou  $E_p^1 = -0.45 \text{ V}$  na presença de P4VP). Essa camada foi removida facilmente descascando-a do eletrodo e posteriormente foi enxaguada com água destilada e seca sob vácuo. Com intuito de comparação, foram sintetizados também complexos pela mistura física. O complexo P2VP/Cu(I)/SCN<sup>-</sup> foi obtido misturando-se 15 mL de uma suspensão de CuSCN (0,58 g, 4,8 mmol) em solução aquosa contendo excesso de íons SCN<sup>-</sup> com 15 mL da solução aquosa 3% em ácido acético contendo o polímero P2VP (0.50 g, 4.8 mmol em termos das unidades monoméricas de P2VP). A mistura foi agitada por 24 horas em temperatura ambiente. O precipitado foi então filtrado, lavado com água destilada e seco sob vácuo. De forma similar, o complexo P4VP/Cu (II)/SCN<sup>-</sup> foi preparado misturando as soluções aquosas do Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,45 g, 2,4 mmol) e P4VP (0.50 g, 4.8 mmol em termos das unidades monoméricas de P4VP) dissolvidas em 15 mL do ácido acético de 3% v/v, seguidos pela precipitação após a adição de solução de KSCN (0.46 g, 4,8 mmol), de forma a manter a seguinte relação (P4VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup>) = 2:1: 2). O procedimento de separação e secagem do precipitado foi idêntico ao mencionado para o complexo com P2VP.

### 5.2.4 Caracterização dos complexos

Os espectros na região do infravermelho e do UV-VIS foram obtidos nos espectrofotômetros Perkin-Elmer FT-IR 16PC e Perkin-Elmer Lambda 19, respectivamente, com amostras suportadas em pastilha de KBr. As análises de estabilidade térmica foram realizadas em um instrumento de Shimadzu TGA-50 sob a atmosfera do nitrogênio (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>), como descrito na seção 4.2.4.

### *5.2.5 Avaliação do efeito inibidor dos complexos gerados na superfície do eletrodo*

Após o crescimento do filme (5.2.3), o eletrodo foi removido da solução original, lavado em água desionizada e transferido para uma célula eletroquímica semelhante à descrita anteriormente (5.2.2) contendo uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  previamente desoxigenada. Em seguida o potencial de circuito aberto (PCA) foi monitorado durante 1,0 hora e imediatamente após este período foram obtidas as curvas de polarização potenciodinâmica. As curvas de polarização potencioestática, quando aplicadas a estudos de corrosão, objetivam a obtenção de dados cinéticos das reações envolvidas nesse processo. O dado cinético mais importante que se obtém refere-se à velocidade de corrosão, determinada pelas curvas de polarização anódica e catódica. Essas curvas foram registradas realizando uma varredura linear com velocidade de  $1,0 \text{ mV/s}$ .

Uma vez que os processos de corrosão são de natureza eletroquímica, medidas eletroquímicas são extensivamente utilizadas no estudo do mecanismo de processos de corrosão.

Quando um metal é mergulhado em uma dada solução, reações eletroquímicas características da interface metal-solução acontecem na superfície do metal, o que causa a corrosão deste metal, e então este metal assume um potencial chamado potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) ou potencial de circuito aberto (medido em volts).

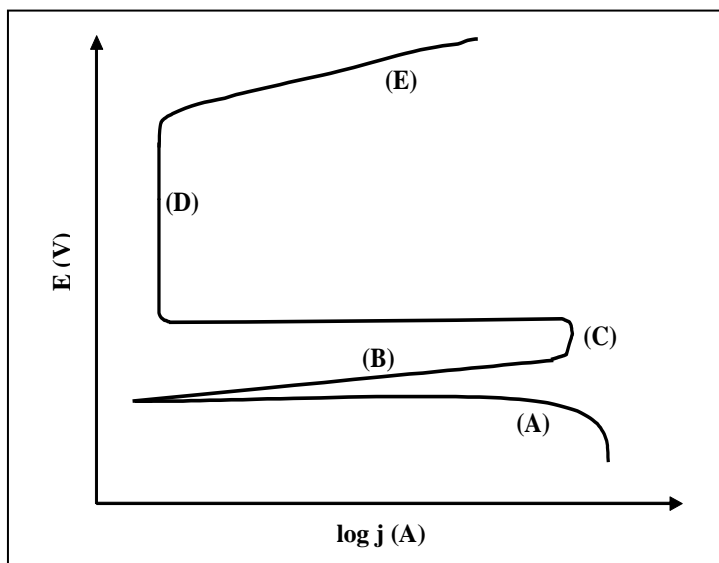
No potencial ( $E_{\text{corr}}$ ) a taxa do processo de oxidação é exatamente igual à taxa do processo de redução e, então, a espécie tem ambas as correntes presentes em sua superfície. Contudo, estas correntes são exatamente iguais em magnitude e, por conseqüência, não existe nenhuma corrente para ser medida. Por esta razão, em  $E_{\text{corr}}$  o sistema está eletronicamente neutro e é dito estar “em equilíbrio” (Application note corr-1, 1987).

Um eletrodo que está mantido em outro potencial diferente de  $E_{\text{corr}}$  por um instrumento externo é dito estar “polarizado”. Como uma



oxidação ou redução predomina na superfície do metal, um fluxo de elétrons (para o metal ou do metal) dá origem à corrente elétrica. A corrente pode ser relatada como a velocidade da reação eletroquímica, sendo ela uma medida do número de elétrons que flui em um dado período de tempo.

Uma forma de caracterizar os processos de corrosão é realizando medidas de polarização potenciodinâmicas, que é caracterizada pela curva da densidade de corrente ( $j$ ) como função do potencial aplicado ( $E$ ). Como a corrente se apresenta sob várias ordens de magnitude, representa-se o  $\log j$  e constrói-se um gráfico contra o potencial, denominado curva de polarização potenciodinâmica (Application note corr-4, 1987). Uma curva de polarização potenciodinâmica ilustrativa pode ser observada na figura 5.2.



**Figura 5.2** – Curva de polarização potenciodinâmica ilustrativa.

Nesta figura estão apresentadas as diversas regiões de uma curva de polarização potenciodinâmica. Sendo (A) região catódica; (B) região de dissolução ativa na qual o metal está sendo corroído; (C)

região de transição ativa-passiva onde o aumento da taxa de corrosão cessa e tem-se início da passivação, provavelmente devido à formação de um filme passivante; (D) região de passivação, a corrente decresceu rapidamente com a formação do filme passivante; (E) região de transpassivação, ocorre a quebra do filme passivante

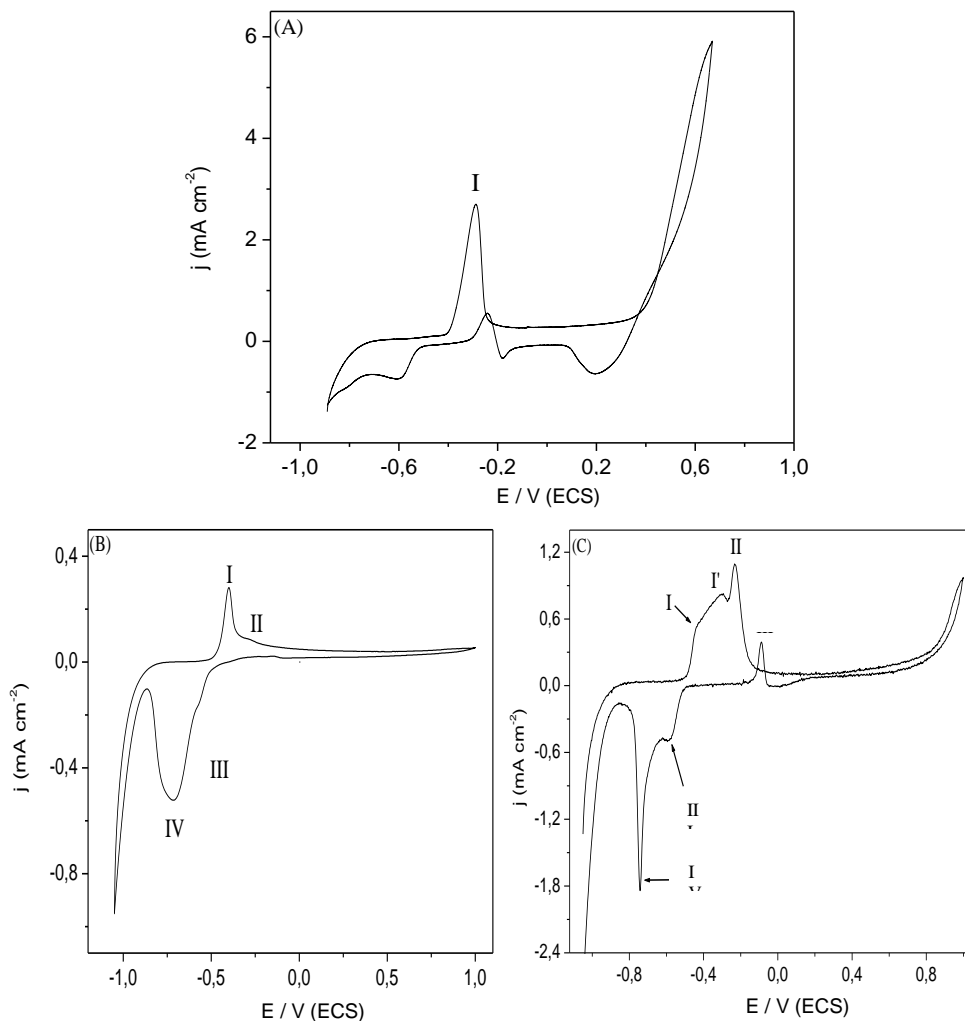
A perda de massa foi avaliada através da quantidade de cobre dissolvido na solução teste após 3 min em potencial de 350 mV. Primeiramente o eletrodo de cobre foi submetido aos potenciais de 1200 mV e 1050 mV (3 min respectivamente) para reproduzir sempre a mesma condição na superfície.

A concentração de cobre na solução obtida eletroquimicamente foi mensurada por espectrometria de absorção atômica, no comprimento de onda de 324,8 nm correspondente ao cobre. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de absorção atômica com atomização em chama Varian, modelo SpectrAA SO.

### ***5.3 Resultados e Discussão***

As poli(vinilpiridinas) exibem um comportamento típico de polibase fraca em solução aquosa pela protonação/desprotonação do átomo de nitrogênio do anel piridínico. Em pH suficientemente baixo as PVP são macromoléculas inteiramente solúveis em água, quando parcialmente carregadas e mostram uma forte habilidade de coordenar com metais de transição.

O comportamento eletroquímico de um eletrodo estacionário de cobre imerso em solução aquosa contendo ácido acético 3% v/v e KSCN  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência (a) e na presença (b) de P2VP e (c) P4VP  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$  é mostrado na figura 5.3.



**Figura 5.3** - Voltamogramas cíclicos obtidos para um eletrodo estacionário de cobre em solução aquosa contendo ácido acético 3% v/v e KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup> em (A) sem polímero (B) P2VP e (C) P4VP 0,1 mol L<sup>-1</sup>.  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

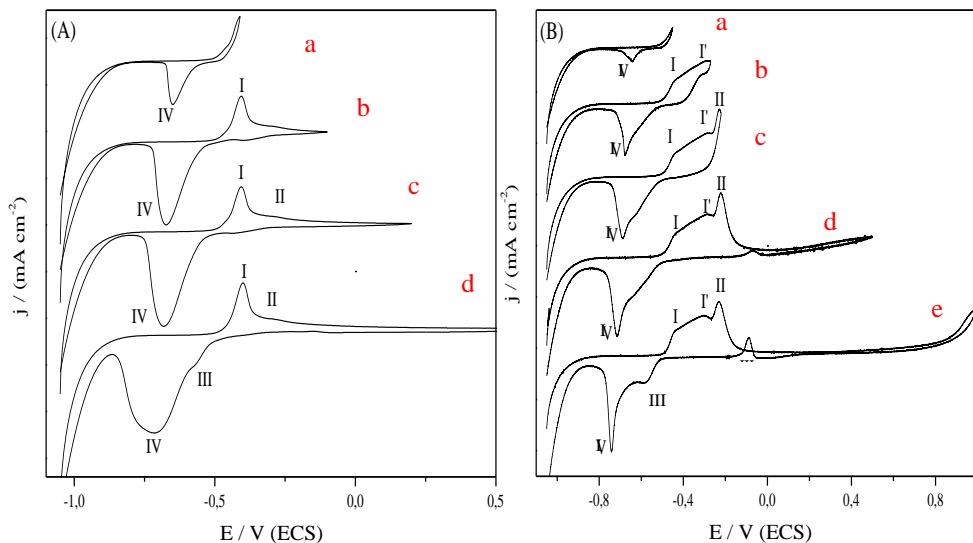
O perfil voltamétrico obtido em velocidade de variação do potencial ( $v$ ) igual a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  na ausência de polímero (figura 5.3A) está de acordo com aqueles previamente reportados na literatura para o sistema eletroquímico Cu/SCN<sup>-</sup> (Drogowska e Brossard, 1988), (Figuerola, *et al.*, 1986), (Son, *et al.*, 1993), (Wey, *et al.*, 1984). É

conhecido que a oxidação de Cu (0) ao Cu (I) ocorre durante a varredura anódica de potencial no pico I ( $E_p^I = -0.29$  V), e é seguida pela formação de CuSCN na superfície do eletrodo (Drogowska e Brossard, 1998), (Figuerola, *et al.*, 1986), (Son, *et al.*, 1993), (Wey, *et al.*, 1984). Em potenciais mais positivos do que o pico I, reações secundárias e competitivas relativas à formação de óxidos, de oxidróxidos e de hidróxidos igualmente ocorrem (Drogowska e Brossard, 1998), e a superfície de cobre é passivada (isto é, ocorre uma diminuição íngreme da corrente devido à formação de uma barreira protetora/filme que impede uma posterior oxidação). O aumento abrupto na densidade atual anódica em torno de 0,50 V é atribuído ao processo de oxidação/dissolução (transpassivação) do cobre, seguido pela formação de uma camada de  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  instável em equilíbrio com o  $\text{Cu}(\text{SCN})^{3-}$ .

A adição de PVP (P2VP ou P4VP) à célula eletroquímica muda marcadamente o perfil voltamétrico do cobre, sendo que o efeito da adição dos polímeros no perfil total é dependente da estrutura química de cada isômero. Na presença de P2VP 0,1 mol L<sup>-1</sup> (figura 5.2B), a varredura positiva do potencial exibe um pico de oxidação ( $E_p^I = -0.40$  V), cuja densidade de corrente ( $0.29 \text{ mA cm}^{-2}$ , figura 5.2B) é 89% menor do que na ausência do polímero ( $2.68 \text{ mA cm}^{-2}$ , figura 2A), sugerindo que o P2VP diminui fortemente o processo de oxidação de cobre, seguido de um processo de oxidação ( $E_p^{II}$ ) com uma densidade de corrente muito baixa. Em seguida, a superfície de cobre permanece num estado passivo (onde nenhuma oxidação adicional é observada) até potenciais tão elevados quanto +1.0 V. No sentido inverso, um pico largo relacionado à redução é observado ( $E_p^{IV} = -0.72$  V), junto com um ombro fracamente pronunciado ( $E_p^{III} = -0.57$  V). Quando P4VP esta presente no sistema (Figura. 5.2C), por outro lado, três picos ( $E_p^I = -0.45$  V,  $E_p^I = -0.30$  V e  $E_p^{II} = -0.23$  V) estão presentes na varredura positiva do potencial, e no sentido inverso dois processos de redução bem definidos ( $E_p^{III} = -0.59$  V e  $E_p^{IV} = -0.74$  V) foram observados, bem como um processo de reoxidação em  $-0.15$  V. A densidade corrente, associada ao pico  $E_p^I$ , em soluções contendo P4VP ( $0.50 \text{ mA cm}^{-2}$ ) é 72% mais elevada do que na presença de P2VP ( $0.29 \text{ mA cm}^{-2}$ ), porém ainda 81% menor do que na ausência dos polímeros ( $2.68 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

A influência da concentração de PVP no processo do crescimento do filme foi investigada, na faixa entre  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (dados não mostrados). Enquanto que os perfis voltamétricos totais não mudaram em função da concentração de PVP, indicando assim, que o mesmo mecanismo do crescimento do filme ocorre nas várias concentrações estudadas, as densidades de corrente aumentaram à medida que se diminui a concentração de PVP. Em concentrações menores de PVP a formação da barreira protetora formada pelos íons cobre, gerados eletroquimicamente, é menos eficaz na inibição da dissolução anódica do eletrodo de cobre. Os resultados mostrados na figura 5.3B. (com P2VP) e na figura 5.3C (com P4VP) indicam claramente que a posição do nitrogênio no anel piridínico é um fator chave que determina a química dos processos redox e do crescimento dos filmes contendo PVP na superfície do cobre. A estrutura química das PVPs afeta não somente a cinética de dissolução do metal, assim como é igualmente responsável pela origem de filmes de complexos polímero-metal com parâmetros da coordenação e estados de oxidação diferentes. A fim de esclarecer os processos eletroquímicos que ocorrem na superfície do eletrodo em presença das PVP, foram estudadas a influência do potencial de inversão anódico ( $E_{\lambda,a}$ ) e a velocidade de variação do potencial ( $v$ ) no perfil voltamétrico do eletrodo de cobre. Os programas potenciais adequadamente planejados da perturbação permitiram a determinação da relação entre os picos de oxidação e os picos de redução.

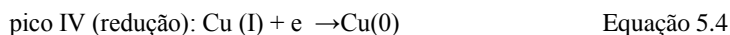
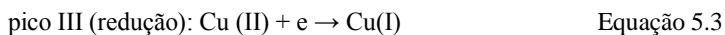
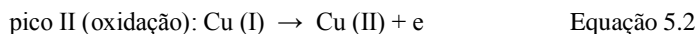
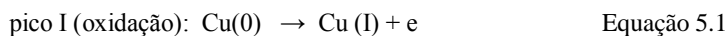
A Fig. 5.4 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos com os potenciais de inversão ( $E_{\lambda,a}$ ) para os elétrodos estacionários de cobre em soluções contendo (A) P2VP e (B) P4VP ambos  $0,1 \text{ mol de L}^{-1}$ .



**Figura 5.4** – Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes potenciais de inversão anódicos ( $E_{\lambda,a}$ ) para um eletrodo estacionário de cobre imerso em solução aquosa contendo ácido acético 3% v/v, KSCN 0,10 mol L<sup>-1</sup> e (A) P2VP and (B) P4VP 0,1 mol L<sup>-1</sup>.  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Na figura 5.4A e 5.4B pode-se notar que quando  $E_{\lambda,a} \leq E_p^I$  (ciclo a) aparece somente um processo da redução no sentido oposto (pico IV). O mesmo aplica-se ao sistema de Cu/SCN<sup>-</sup> (não mostrado), como observado previamente por outros autores (Figuerola, *et al.*, 1986), (Son, *et al.*, 1993). Conseqüentemente, os picos conjugados I e IV estão relacionados às reações eletroquímicas mostradas nas equações 5.1 e 5.4, respectivamente. Ao comparar os aspectos a respeito do primeiro processo de oxidação (pico I), o comportamento de cada sistema é bastante distinto. No caso de P2VP (figura 5.4A), o aumento em  $E_{\lambda,a}$  para valores maiores do que o pico I (ciclos b, c, d) revela a presença de um ombro ( $E_p^{II} = -0,31 \text{ V}$ ), com um processo a ele relacionado durante a varredura reversa do potencial ( $E_p^{III} = -0,55 \text{ V}$ , ciclo d). Estes processos de transferência de carga são atribuídos às reações apresentadas nas

equações. 5.2 e 5.3, respectivamente. O fato de que os picos II e III aparecem de forma pronunciada apenas na presença de P2VP é verdadeiramente notável, e indica fortemente que a formação de filmes cuprosos estáveis eletroquimicamente é favorecida neste caso. Na presença de P4VP (figura 5.4B), nenhuma redução foi observada para  $E_{\lambda,a} \leq E_p^I$  (ciclo b) revelando que as espécies de cobre de fato não são oxidadas em I' tendo em vista que nenhum pico de redução subsequente foi detectado. Consequentemente, a corrente diminui no pico e muito provável que seja devido ao efeito passivante. Para  $E_{\lambda,a} \geq E_p^{II}$  (ciclos d-e), por outro lado, uma reação correspondente ocorre no pico III, indicativo da formação favorável de filmes com íons Cu(II) no sistema contendo P4VP. O pico de re-oxidação em -0,15 V para o sistema contendo P4VP durante a variação catódica do potencial correspondente ao mesmo processo de transferência de carga de soluções livres do polímero. (igualmente à figura 5.3A) Tal comportamento não é observado, entretanto, na presença de P2VP devido à formação eletroquímica de filmes que contêm principalmente cobre (I) espécie dentro da escala de potencial acima mencionada.



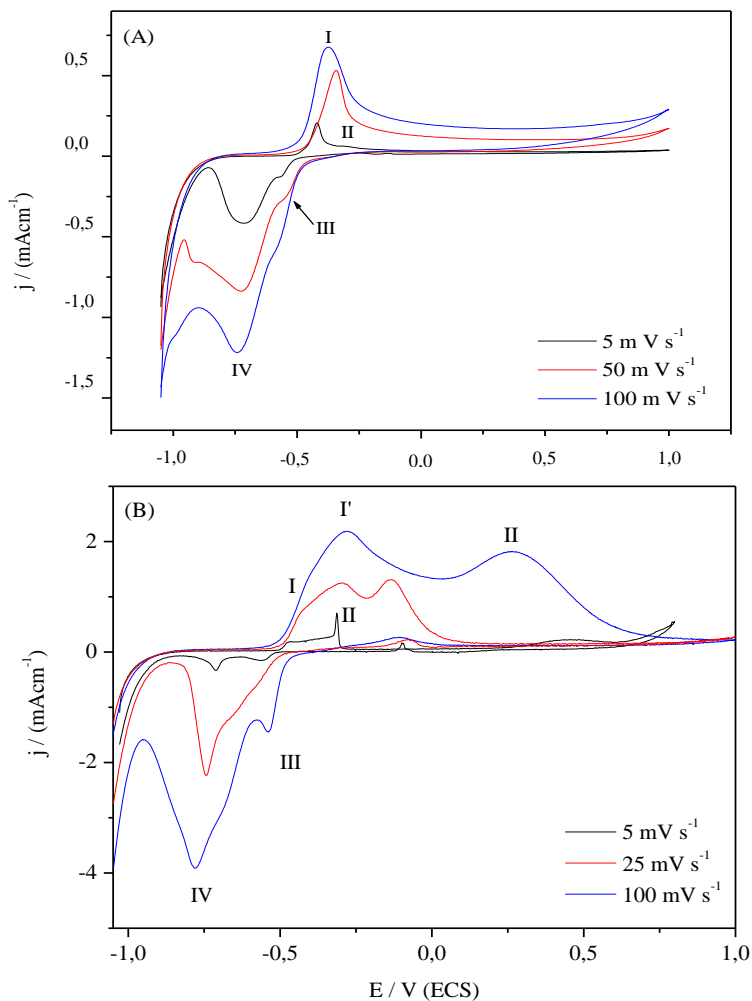
Com base nestes perfis voltamétricos, interpreta-se para o comportamento eletroquímico observado para o cobre na presença de PVP é o seguinte: após o Cu (I) ser gerado pela célula eletroquímica na superfície do eletrodo, ocorre uma reação complexante que envolve o Cu(I), PVP (P2VP ou P4VP) e  $\text{SCN}^-$ , e o complexo resultante do polímero cresce na superfície do eletrodo como um filme. É muito importante ressaltar que contra-íons diferentes de  $\text{SCN}^-$  (tal como  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) também permitem que a reação ocorra, mas os produtos são complexos na forma de gel, que não formam filmes na superfície do

eletrodo. O filme de PVP inibe parcialmente a oxidação de cobre (Equação 5.1) devido ao bloqueio de superfície como caracterizado pela diminuição da densidade de corrente anódica no primeiro processo de oxidação em presença de P2VP (figura 5.4B) ou P4VP (figura 5.4C). Sendo assim, o centro metálico está oxidado mais à espécie cúprica no pico II em filmes contendo P4VP, enquanto que as espécies cuprosas são termodinamicamente estáveis até +1.00 V na presença de P2VP, uma vez que nenhuma transferência de carga é detectada após o pico I. O ombro ligeiramente pronunciado encontrado nas soluções que contêm P2VP,  $E_p^{II}$ , está provavelmente relacionado à oxidação da espécie cuprosa originada no pico I em reações competitivas, tais como a formação dos óxidos de cobre e dos oxidróxidos.

Voltamogramas cíclicos também foram obtidos em função da velocidade de variação do potencial (v), no sentido de compreender as reações químicas que seguem após a formação de cátions monovalentes de Cu(I). A figura 5.5 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades, com variação de 5 a 100  $\text{mV s}^{-1}$  para um eletrodo estacionário de cobre imerso numa solução aquosa contendo ácido acético 3%, e KSCN 0,10 mol de  $\text{L}^{-1}$  e (A) P2VP e (B) P4VP 0,10 mol de  $\text{L}^{-1}$ .

Na presença de P2VP (figura 5.5A), os perfis voltamétricos deslocaram-se em função da velocidade, apresentando um deslocamento positivo dos picos da oxidação, uma forma mais alongada e aumento na densidade de corrente. Entretanto, em velocidades lentas um ombro ( $E_p^{II}$ ) continua sendo observado, o qual corresponde a oxidação de Cu (I)  $\rightarrow$  Cu (II) (Equação 5.2). A reação inversa associada a tal processo é observada então no pico III. Mais importante na figura 5.5A é o fato de que o pico I é dominante, e o processo seguinte (pico II) é ligeiramente pronunciado. Esta observação sugere que o centro (Cu (I)) no complexo com P2VP e tiocianato (Cu(I)/P2VP/SCN<sup>-</sup>) é cineticamente estável, impedindo conseqüentemente, uma oxidação adicional a espécies de cobre divalente. Por este motivo, a oxidação do pico II e a correspondente redução no pico III praticamente não são observadas em altas velocidades.





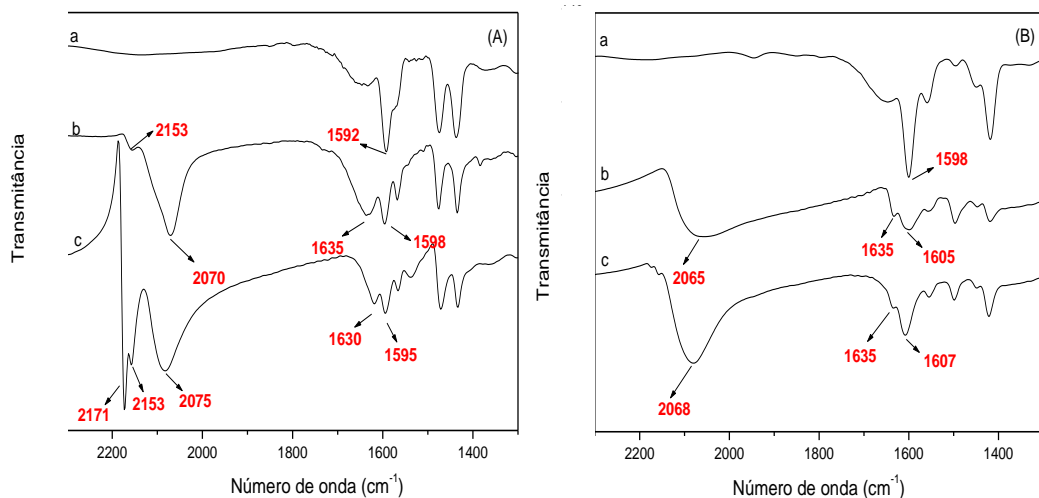
**Figura 5.5** - Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de variação do potencial ( $v$ ) de um eletrodo estacionário de cobre imerso em uma solução aquosa contendo ácido acético 3%, KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup> e (A) P2VP e (B) P4VP 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

O comportamento oposto é observado na presença de P4VP (figura 5.5B). A característica mais importante neste caso é que o pico II se torna absolutamente evidente com o aumento da  $v$ , de modo que acima de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  as densidades de corrente dos picos I e de II são razoavelmente comparáveis. A oxidação Cu(I)/Cu (II) é inferior sob estas circunstâncias, sugerindo a formação de complexo do Cu(II)/P4VP/SCN<sup>-</sup> como um filme na superfície do eletrodo de cobre.

O efeito distinto dos isômeros de PVP foi evidenciado melhor através da repetição dos cíclicos voltamétricos (ciclagem sucessiva) através dos quais os complexos dos polímeros cresceram na superfície do eletrodo na forma de um filme. Após o primeiro ciclo, o sistema contendo P4VP (figura 5.5B) mostra um decréscimo na densidade de corrente relacionada à reação Cu(0)/Cu (I) devido a ambos efeitos, a passivação na varredura anódica e a redução parcialmente irreversível na varredura catódica. A corrente relativa à oxidação de Cu(I)/Cu (II) aumenta lentamente em função do número de ciclos. Por outro lado, um decréscimo gradual relativo à densidade de corrente da reação Cu(0) /Cu (I) é observada nos voltamogramas consecutivos no caso do sistema contendo P2VP devido à passivação do eletrodo, uma vez que a oxidação adicional a Cu (II) não é favorecida em tal caso, como discutido acima.

Com a finalidade de compreender melhor o efeito dos diferentes isômeros de PVP nas propriedades de complexos Cu/PVP/SCN<sup>-</sup> gerados de forma eletroquímica, os filmes foram crescidos por polarização estática nos potenciais em que correspondem ao pico  $E_p^I$  por 30 min. A camada grossa originada foi então mecanicamente removida, lavada com água destilada, seca sob vácuo para ser finalmente caracterizada.

A figura 5.6 mostra os espectros na região do infravermelho para o sistema (A) P2VP puro e seu filme coletado na superfície do eletrodo, assim como para o P4VP e seu respectivo filme (B), como indicado.



**Figure 5.6** - Espectros na região do infravermelho para os polímeros puros (a) e os filmes obtidos na superfície de um eletrodo estacionário de cobre (b) e para os complexos obtidos pela mistura física dos componentes (c) . (A) P2VP e (B) P4VP.

No espectro da PVP na região do Infravermelho as bandas referentes às vibrações de estiramento C-N do anel piridínico ocorrem na região entre 1600 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  (Cesteros, *et al.*, 1993). A banda que está relacionada com a vibração de estiramento C-N aparece em 1592  $\text{cm}^{-1}$  para o P2VP e 1598  $\text{cm}^{-1}$  para o P4VP. Esta banda característica exibe um deslocamento para números de onda maiores quando o átomo de nitrogênio está coordenado a íons metálicos (Wu, *at al.*, 2003)

Os espectros na região do infravermelho (figura 5.6A) mostram que, para o sistema P2VP, tanto o complexo obtido a partir da mistura física dos componentes como para o filme gerado no eletrodo, há um deslocamento da banda de estiramento C-N do anel piridínico de 1592  $\text{cm}^{-1}$  para 1598 (filme) e 1595 (na mistura física)  $\text{cm}^{-1}$ . Nos filmes de P4VP, nas mesmas condições, o deslocamento apresentado é de 1598 para 1605 (filme) e 1607 (mistura física)  $\text{cm}^{-1}$ . Observa-se também o aparecimento de uma nova banda na faixa entre 1630-1635  $\text{cm}^{-1}$  (para

ambos os sistemas). Esta nova banda é atribuída, como foi visto no capítulo 4, à formação de ligação entre o nitrogênio do anel piridínico e íon cobre. Complementando, a observação do deslocamento e da presença de uma nova banda na região de estiramento C-N, sugere que no filme coexistem as formas piridínicas livres e complexadas, que geram bandas muito próximas e que resulta no comportamento observado na figura 5.6. Estes resultados confirmam a síntese eletroquímica dos complexos polímero-metal pela coordenação entre os átomos de nitrogênio dos anéis aromáticos e o íon cobre.

O tiocianato,  $\text{SCN}^-$ , um ligante ambidentado, pode coordenar-se aos metais de transição através dos átomos do nitrogênio e/ou do enxofre. Toeniskoetter e Solomon (1968) examinaram diversos complexos de aminas heterocíclicas com Cu(I) e Cu(II) e tiocianato, e constataram que as propriedades espectroscópicas permitem a distinção entre as espécies  $\text{SCN}^-$  ligadas pelo nitrogênio e as espécies ligadas pelo enxofre em compostos de cobre mono e divalentes. Eles concluíram que os complexos com cobre (I) apresentaram-se preferencialmente ligados pelo átomo enxofre enquanto que os complexos com cobre (II) apresentaram-se ligados pelo nitrogênio. Os critérios para estabelecer o modo como o tiocianato apresenta-se ligado nos complexos baseiam-se nas frequências encontradas para os três modos vibracionais do íon tiocianato, os estiramentos  $\nu(\text{CN})$  e  $\nu(\text{CS})$ , e o modo deformação angular  $\delta(\text{NCS})$ . Neste sistema, contudo, a análise dos modos  $\nu(\text{CS})$  e  $\delta(\text{NCS})$  apresenta-se comprometida pela presença de modos vibracionais dos polímeros e, assim, optou-se por utilizar apenas o estiramento  $\nu(\text{CN})$ . O número de onda da banda de absorção relativa ao estiramento C-N é geralmente menor em complexos coordenados pelo N (menores que  $2080\text{ cm}^{-1}$ ) do que em complexos coordenados pelo S (acima ou próximo de  $2100\text{ cm}^{-1}$ ), o que possibilita a distinção dos complexos (Nakamoto, 1986). Embora já discutido na Introdução desta Tese, seção 4.3, efeitos de mudança na simetria, principalmente, podem modificar significativamente estas faixas de números de onda, o que pode tornar dificultada a atribuição com relação ao modo de coordenação do ânion tiocianato com base exclusivamente nos espectros infravermelhos.

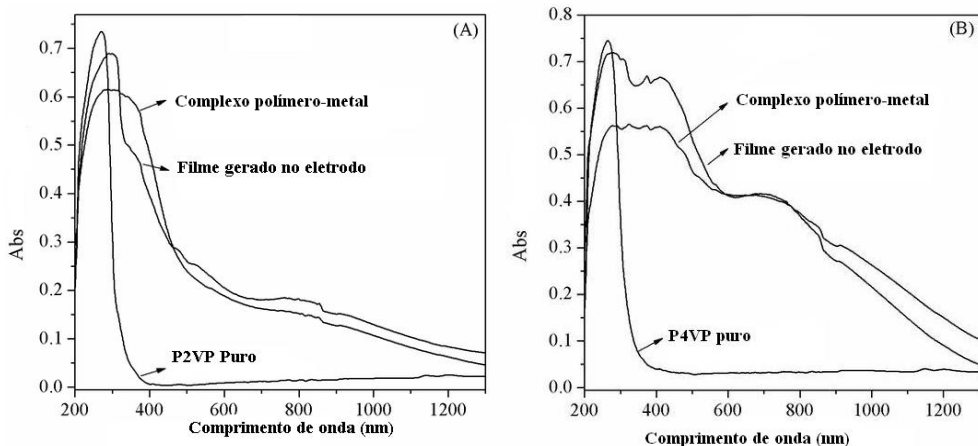
A figura 5.6A mostra que na presença de P2VP o complexo obtido na superfície do eletrodo apresenta duas bandas referentes ao estiramento C-N, uma banda bastante intensa próxima a  $2073\text{ cm}^{-1}$  e outra banda fraca em  $2153\text{ cm}^{-1}$ . Estes resultados estão concordantes com aqueles obtidos no trabalho de Toeniskoetter e Solomon (1968) no qual é relatado que compostos de Cu(I) com  $\text{SCN}^-$  exibem dois modos vibracionais bem definidos, aparecendo como uma banda intensa em  $2085\text{ cm}^{-1}$  e uma banda fraca próxima a  $2150\text{ cm}^{-1}$ . No caso dos filmes obtidos com P4VP, ao contrário, somente uma banda larga centrada em  $2065\text{ cm}^{-1}$  é observada na figura 5.5B.

Por conseguinte, os resultados acima sugerem que os cátions de cobre gerados eletroquimicamente se coordenam ao ânion tiocianato através do átomo do enxofre no complexo Cu(I)/P2VP/ $\text{SCN}^-$ , enquanto que no caso do complexo Cu(II)/P4VP/ $\text{SCN}^-$  a coordenação pelo átomo do nitrogênio é preferencial. Esta observação é também consistente com os resultados de voltametria cíclica discutidas anteriormente.

Além disso, a cor dos filmes (incolor para P2VP e verde-escuro para P4VP) é também uma evidência muito importante de que o estado de oxidação do centro metálico de cobre depende da estrutura química do isômero de PVP. A configuração  $[\text{Ar}]3d^{10}$  do Cu (I) no complexo Cu(I)/P2VP/ $\text{SCN}^-$  não favorece transições internas d-d na região visível, as quais são responsáveis pelo aspecto verde-escuro dos filmes do complexo Cu(II)/P4VP/ $\text{SCN}^-$  que apresenta átomos do Cu (II) com configuração eletrônica  $[\text{Ar}]3d^9$ . Embora o processo de transferência de carga metal-ligante seja possível para um sistema  $d^{10}$  com estruturas aromáticas, tal processo não ocorre, em geral, na região visível do espectro.

Com o intuito de mostrar que materiais com propriedades eletrônicas diferentes são obtidos em função do tipo de isômero de PVP, os espectros eletrônicos dos polímeros puros, dos complexos gerados pela mistura física de sais cobre e polímero assim como dos filmes sintetizados eletroquimicamente no eletrodo foram obtidos para os sistemas que contêm P2VP (figura. 5.7A) e P4VP (figura. 5.7B), respectivamente. Ambos P2VP e P4VP exibem uma banda intensa de transição interna da piridina na região do ultravioleta com o máximo de

absorção na faixa de 250-270 nm. Na forma dos complexos polímero-metal ou dos filmes gerados na superfície do eletrodo, contudo, o perfil de absorção depende da estrutura química do polímero, e duas características distintas podem ser identificadas comparando os sistemas P2VP (figura 5.7A) e P4VP (figura 5.7B). As seguintes faixas de absorção do UV-VIS são observadas em materiais contendo P4VP: i) uma absorção intensa na região de 400 - 500 nm com máximo em 425 nm que é devido a transferência de carga ligante-metal característica [ $\pi(\text{SCN} \rightarrow \text{Cu(II)})$ ] em compostos Cu(II)-tiocianato (Lever, 1984), e ii) um absorção menos intensa em 700 nm típica de complexos de Cu(II) com simetria tetragonal distorcida. A intensa banda de absorção em 425 nm no espectro do complexo do polímero-metal e do filme com P4VP confere a cor marrom-esverdeada aos materiais resultantes. A falta de tais transições eletrônicas em sistemas baseados no polímero P2VP sugere fortemente que as espécies de Cu (II) estejam em na baixa concentração, se não ausente.

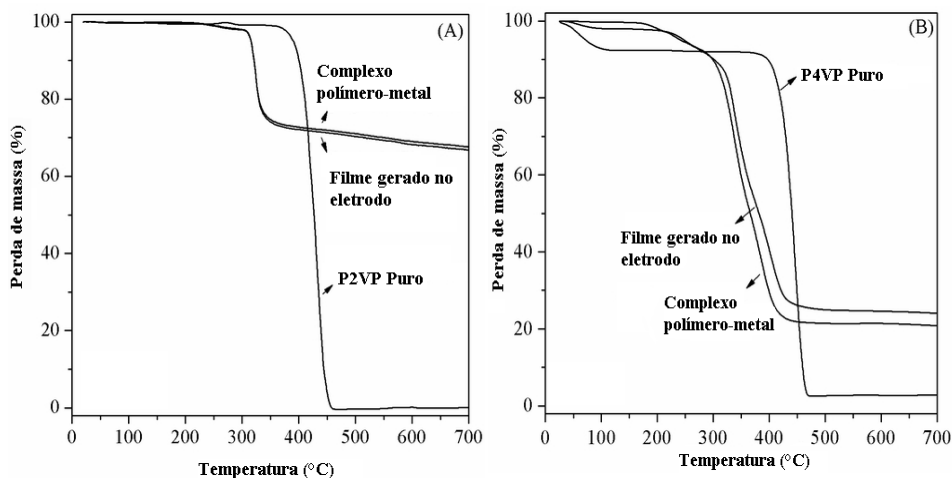


**Figura 5.7** - Espectros de absorção na região do UV-vis dos polímeros puros, dos complexos sintetizados pela mistura física dos componentes (polímero-metal) e dos complexos obtidos na forma de filmes na superfície do eletrodo, sendo (A) P2VP e (B) P4VP.

Assim, os dados espectrais de UV-VIS mostrados na Figura 5.7 e discutidos anteriormente mostram a influência da posição do nitrogênio dos anéis piridínicos, *orto* em P2VP e *para* em P4VP, sobre a formação dos complexos de Cu(I) e de Cu(II), respectivamente. Estes resultados estão de acordo com as experiências eletroquímicas, nas quais uma densidade de corrente muito baixa foi observada na presença de P2VP e é associada à oxidação de Cu(I) a Cu(II).

Também é observado nos espectros UV-VIS mostrados na figura 5.7 que propriedades eletrônicas obtidas para os materiais com a PVP são muito parecidas quando se compara os complexos obtidos pela mistura física dos componentes com os complexos gerados eletroquimicamente na superfície do eletrodo (filmes). Estes resultados são corroborados pelos experimentos de curvas de termogravimetria apresentados na figura 5.8. As curvas de termogravimetria dos complexos preparados por mistura física para os polímeros P2VP (Figura 5.8A)) e P4VP (Figura 5.8B)) são idênticas às dos materiais obtidos eletroquimicamente, mostrando mesmas percentagens de resíduo e etapas de degradação, evidências de que o mecanismo de degradação seja o mesmo.

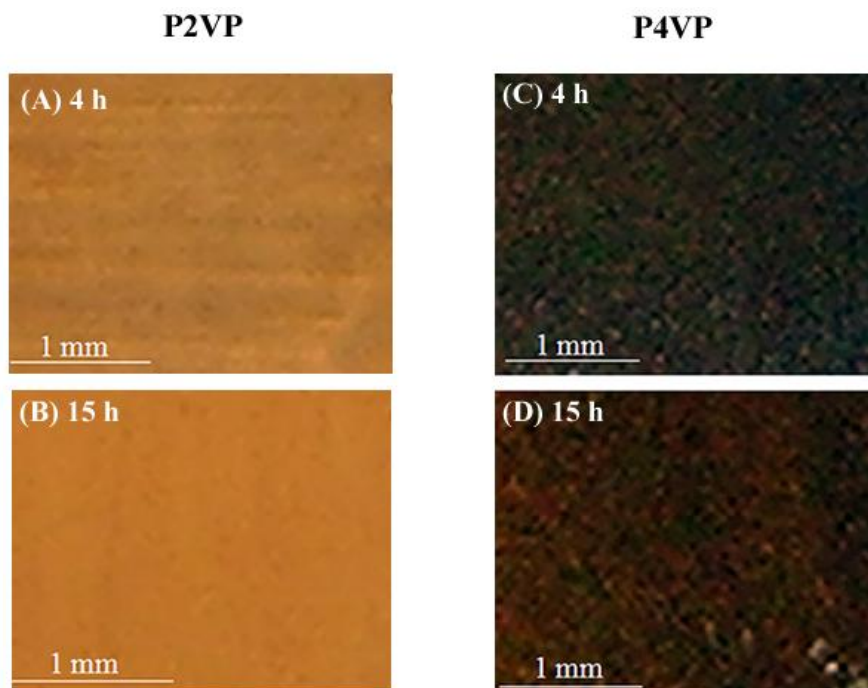
As diferenças, em termos da quantidade do resíduo, estão relacionadas com a estequiometria de cada sistema, em particular no que diz respeito à quantidade de material inorgânico que apresentam a seguinte proporção: i) P2VP/Cu(I)/SCN<sup>-</sup> (1:1:1) que resulta numa quantidade de resíduo da ordem de 65% e ii) P4VP/Cu(II)/SCN<sup>-</sup> (2:1:2) resultando em percentagem de resíduo da ordem de 20%. Em cada caso a formação de resíduo após a degradação térmica foi assumida como produzindo sulfeto metálico.



**Figure 5.8** - Curvas de Termogravimetria (TG) para os polímeros puros, para os complexos sintetizados pela mistura física dos componentes (polímero-metal) e para os complexos obtidos na forma de filmes na superfície do eletrodo: (A) P2VP e (B) P4VP.

A influência dos isômeros de PVP no comportamento de coordenação do sistema de Cu/PVP/SCN<sup>-</sup> pode ser constatada pela simples exposição de espécimes de cobre, recentemente lixadas, em soluções ácidas contendo P2VP ou P4VP e KSCN. As fotografias digitais obtidas na superfície de tais espécimes de cobre (figura 5.9) revelaram uma de superfície homogênea e incolor com a variação do tempo de exposição no caso de P2VP (figura 5.9A-B), enquanto que os filmes na presença de P4VP são heterogêneos com regiões marrom-esverdeadas visíveis. (figura 5.9C-D).



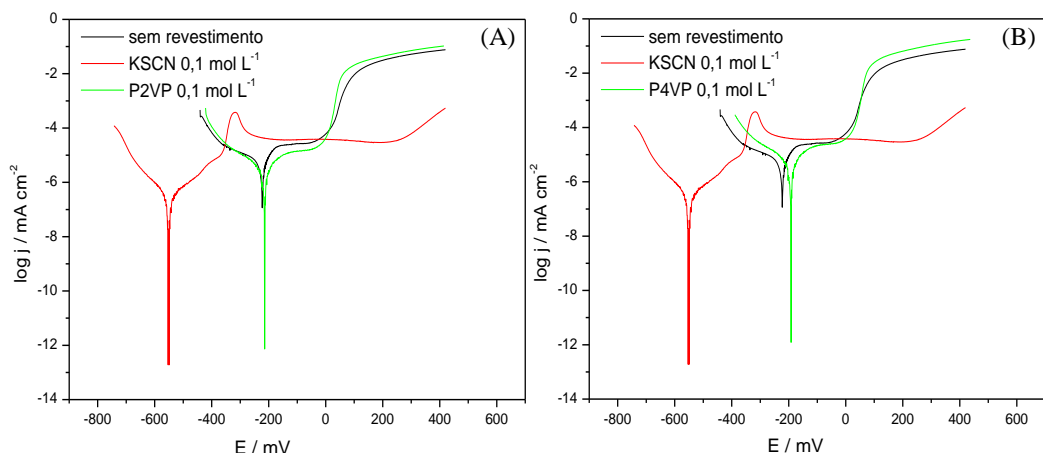


**Figure 5.9** - Fotografias digitais de placas de cobre imersas em solução aquosa contendo ácido acético 3%*m* KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup> e (A,B) P2VP e (C,D) P4VP 0,1 mol L<sup>-1</sup> após diferentes tempos de exposição.

A influência das propriedades dos filmes crescidos na superfície do cobre das poli(vinilpiridinas), caracterizadas neste trabalho, provavelmente se deve aos impedimentos estéricos impostos pela cadeia polimérica (Ottaviani, 1984). A vizinhança no que diz respeito à coordenação do átomo de nitrogênio no P2VP, favorece a formação de complexos estáveis com Cu(I), e provavelmente em uma geometria tetraédrica. O impedimento estérico da cadeia polimérica é muito menor no caso do P4VP, tendo em vista que o átomo de nitrogênio encontra-se na posição *para*, ou seja, mais longe da cadeia do polímero quando comparado ao P2VP e, neste caso, sugere-se que uma geometria quadrado planar distorcida ou octaédrica distorcida sejam preferenciais, pois são geralmente observadas para complexos de Cu(II) (Atkins, *et al*, 2006).

A cinética das reações anódicas e catódicas sobre eletrodo de cobre em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  revestido P2VP ou P4VP na presença de KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diversas concentrações foi estudada através das medidas de polarização. As curvas de polarização potenciodinâmicas são apresentadas na figura 5.10 e 5.11. Os parâmetros eletroquímicos, isto é, a densidade de corrente de corrosão ( $j_{\text{corr}}$ ) e a resistência de polarização ( $R_p$ ), são mostrados na tabela 5.1. As densidades de corrente foram obtidas através do plote de Tafel e a resistência de polarização  $R_p$  foi determinada a partir da curva de polarização plotada no gráfico de  $E$  vs  $\Delta j$ , sendo  $R_p$  o declive, no potencial de corrosão, da tangente à curva traçada.

Observa-se na figura 5.10 que a curva anódica para o eletrodo de cobre em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  exibe uma região inicial de comportamento ativo e então um platô de corrente limite. O platô indica uma velocidade limitante de difusão, provavelmente a difusão do cobre através do filme de  $\text{CuSO}_4$  formado na superfície do eletrodo.

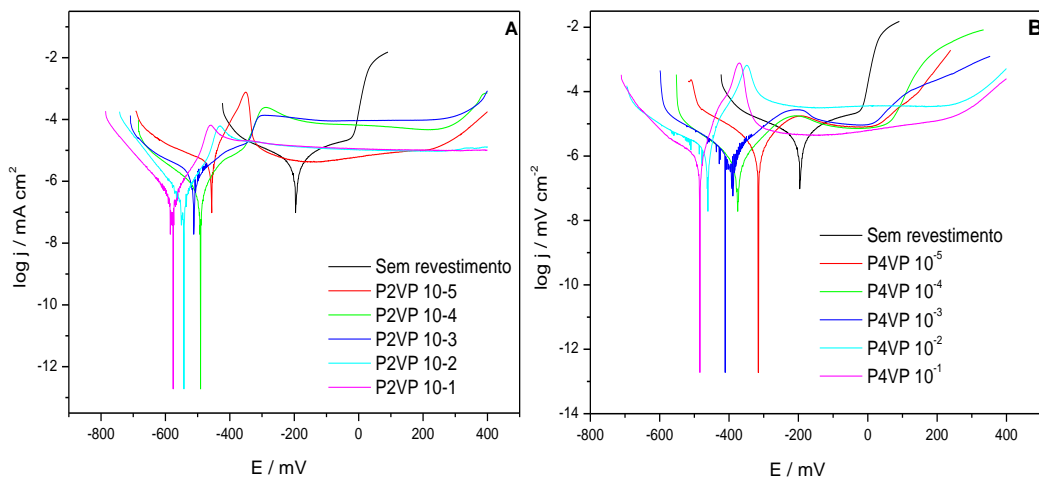


**Figura 5.10** – Curvas de polarização potenciodinâmica monitoradas em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  para um eletrodo de cobre sem revestimento e revestido com KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , P2VP (A) e P4VP (B)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

O revestimento do eletrodo na solução KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sem polímero, torna o  $E_{\text{corr}}$  mais negativo. Este resultado foi o inverso do que

foi obtido por Larabi, *et al.* (2004), ao trabalhar com P4VP na presença de KI em HCl, no qual o deslocamento observado foi no sentido mais positivo, constatando que a velocidade de corrosão aumenta. Já no caso de KSCN, observa-se que a velocidade de corrosão diminui. A curva anódica apresenta um pico próximo a -300 mV que é atribuído à formação de um filme CuSCN, seguido de uma região de passivação e em potenciais mais positivos o filme se quebra e como consequência há um aumento na velocidade de corrosão.

O comportamento do eletrodo de cobre revestido com os polímeros P2VP ou P4VP sem KSCN em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  é muito similar ao do cobre sem revestimento. Sugere-se que isto ocorra porque na ausência do KSCN o complexo formado é solúvel no meio de teste e difunde para a solução, não formando um filme que adere e protege a superfície do cobre.



**Figura 5.11** – Curvas de polarização potenciodinâmica monitoradas em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  para um eletrodo de cobre sem revestimento e revestido com P2VP (A) ou P4VP(B) na presença de KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Quando o eletrodo é revestido com a mistura P2VP + KSCN ou P4VP + KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , como mostra a figura 5.11A e 5.11B, o valor de  $E_{\text{corr}}$  desloca-se no sentido mais negativo à medida que se aumenta a concentração do polímero, tanto P2VP quanto P4VP. A curva obtida é similar à curva obtida KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência dos polímeros. A presença de um pico de corrente na faixa de -300 a -400 mV é atribuída à formação de um filme passivante através da formação de um complexo polímero-metal entre os íons cobre gerado na superfície do eletrodo, o polímero e os ânions  $\text{SCN}^-$ , resultado este que é consistente com os obtidos anteriormente nos estudos de voltametria cíclica e na caracterização do filme. A região passiva é maior no sistema com P2VP do que no P4VP, indicando que o filme com P2VP é mais resistente e, portanto, mais difícil de romper, fornecendo uma proteção maior à superfície metálica.

Outra observação é que as curvas de polarização para o eletrodo revestido com o sistema PVP+KSCN é muito diferente daquela obtida para o PVP sozinho. Na mistura PVP+KSCN a densidade de corrente é bastante inferior àquelas obtidas para o eletrodo apenas com PVP, ou somente KSCN. Isto reafirma que na mistura há um efeito sinérgico na inibição do cobre em meio ácido sulfúrico.

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores de variação do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente ( $j_{\text{corr}}$ ), constantes de Tafel anódica e catódica e resistência a polarização ( $R_p$ ) de um eletrodo de cobre em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em função da concentração dos polímeros P2VP e P4VP na presença de KSCN .

**Tabela 5.1** – Parâmetros eletroquímicos para eletrodo de cobre em soluções contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

Sistema	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$j_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )
Sem revestimento	-190	1012	25
KSCN $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	-479	536	41
P2VP $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	-457	627	36
P2VP $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	-489	390	59
P2VP $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	-509	245	80
P2VP $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	-540	101	183
P2VP $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$	-578	88	211
P4VP $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	-313	735	32
P4VP $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	-374	412	51
P4VP $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	-390	297	73
P4VP $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	-458	217	91
P4VP $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$	-484	103	128

Os valores de  $E_{\text{corr}}$  foram determinados por extrapolação das curvas de linhas de Tafel, isto é, com polarização do eletrodo. Os valores de  $E_{\text{corr}}$  observados para o eletrodo de cobre em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de KSCN e dos polímeros P2VP e P4VP foram mais negativos do que na ausência do inibidor. O deslocamento no  $E_{\text{corr}}$  foi de -190 mV no branco para -479 mV na presença apenas de KSCN  $0,1\text{M}$  e de -578 e -484 mV para P2VP e P4VP na concentração  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. O valor de  $E_{\text{corr}}$  apresentou um deslocamento de 289 mV para o sistema com KSCN, 388 mV com P2VP e 294 mV com P4VP. Estes resultados sugerem que tanto os polímeros quanto o tiocianato agem preferencialmente nos sítios catódicos, atrasando o desprendimento de hidrogênio.

Com relação às curvas de polarização potenciodinâmica, como destacado anteriormente, pode-se observar que os valores de  $E_{\text{corr}}$  deslocam-se para potenciais mais negativos com o aumento da

concentração dos polímeros. Este efeito pode estar relacionado com a formação de um complexo na superfície do eletrodo, retardando assim uma posterior reação de oxidação. O aumento na concentração do polímero causou uma diminuição na densidade de corrente anódicas e catódicas. Mas o decréscimo na corrente catódica é mais pronunciado, sendo também o potencial de corrosão mais negativo comparado com o eletrodo não revestido, indicando que o revestimento é preventivo para reação catódica.

Os resultados mostrados na Tabela 5.1 mostram claramente que os valores de  $j_{\text{corr}}$  decrescem e os valores de  $R_p$ , como esperado, aumentam na presença dos polímeros, indicando que o processo de corrosão é suprimido com o aumento da concentração do inibidor. A eficiência de inibição (EI) foi calculada para o cobre em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  a partir das curvas de tafel e das medidas de resistência de polarização. Os valores de EI% foram obtidos a partir dos resultados de  $j_{\text{corr}}$  e  $R_p$  utilizando as equações abaixo:

$$\text{EI}(\%) = (j_{\text{corr}}^0 - j_{\text{corr}}/j_{\text{corr}}^0) \times 100 \quad \text{Equação 5.5}$$

$$\text{EI}(\%) = (1 - R_p^0/R_p) \times 100 \quad \text{Equação 5.6}$$

Onde  $j^0$  é a densidade de corrente de corrosão e  $R_p^0$  a resistência de polarização, medido nas soluções sem o inibidor e  $j_{\text{corr}}$  e  $R_p$  são os mesmos parâmetros determinados nas soluções contendo o inibidor. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 5.2

Como pode ser visto, a EI% aumenta com o aumento da concentração dos polímeros, sendo mais pronunciada no P2VP, que atinge 91,3% de inibição na concentração  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto que para mesma concentração o P4VP apresenta 89,8. Observa-se também que os valores de EI% obtidos pelas curvas de Tafel ( $j_{\text{corr}}$ ) são maiores do que aqueles obtidos por resistência a polarização ( $R_p$ ). Este comportamento sugere que a ação do inibidor é dependente do potencial aplicado e do tempo de polarização, sendo que no experimento de  $R_p$  somente  $\pm 20 \text{ mV}$  em torno do  $E_{\text{corr}}$  são aplicados ao eletrodo de trabalho com duração do experimento menor. Contudo, os resultados mostram claramente que a velocidade de corrosão eletroquímica diminui

na presença tanto do P2VP quanto do P4VP, devido à formação de um filme na superfície do eletrodo e resistente a posterior oxidação.

**Tabela 5.2** – Eficiência de Inibição (%) dos revestimentos obtidos a partir da solução de KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup> na presença e na ausência de P2VP ou para eletrodo de cobre em soluções contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> obtido a partir de  $j_{\text{corr}}$  e  $R_p$ .

Sistema	Tafel ( $j_{\text{corr}}$ )	Resistência a polarização ( $R_p$ )
CuSCN 0,1 mol L <sup>-1</sup>	47,0	39,0
P2VP 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup>	38,0	30,6
P2VP 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	31,5	57,6
P2VP 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup>	75,8	68,8
P2VP 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup>	90,0	86,3
P2VP 10 <sup>-1</sup> mol L <sup>-1</sup>	91,3	88,1
P4VP 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup>	27,4	21,9
P4VP 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	59,3	51,0
P4VP 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup>	70,6	65,8
P4VP 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup>	78,6	72,5
P4VP 10 <sup>-1</sup> mol L <sup>-1</sup>	89,8	80,1

Para complementar os resultados de polarização fez-se o estudo de perda de massa. Schweinsberg, *et al.* (1996) estudaram a perda de massa do eletrodo de cobre em meio de polivinilpirrolidona e polietilenoimina nas faixas de concentração de  $2 \times 10^{-6}$  a  $10^{-3}$  M em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M com tempo de imersão de 7 dias. Para determinação da concentração de Cu na solução os autores utilizaram a Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES).

Com intuito de aumentar a concentração de íons cobre em solução e facilitar a determinação por espectroscopia de absorção atômica, optou-se por fazer o ensaio de perda de massa aplicando um potencial de 350 mV para que, assim, favorecesse o processo de oxidação dos íons cobre para melhor avaliação do efeito inibidor dos

filmes de complexos poliméricos. Na tabela 5.3 são apresentados os dados de perda de massa para o Cu puro em presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0N e revestido com os polímeros P2VP e P4VP em várias concentrações.

**Tabela 5.3** - Valores obtidos no ensaio de perda de massa para os sistemas com P2VP e P4VP na presença de KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup> e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 mol L<sup>-1</sup>.

Concentrações	Cu (mg/L)	EI (%)
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 1,0 mol L <sup>-1</sup>	243,80	---
KSCN	42,75	81
P2VP 10 <sup>-5</sup>	84,35	67
P2VP 10 <sup>-4</sup>	38,55	83
P2VP 10 <sup>-3</sup>	21,12	90
P2VP 10 <sup>-2</sup>	13,00	94
P2VP 10 <sup>-1</sup>	2,00	99
P4VP 10 <sup>-5</sup>	65,55	72
P4VP 10 <sup>-4</sup>	63,20	77
P4VP 10 <sup>-3</sup>	47,60	82
P4VP 10 <sup>-2</sup>	25,65	88
P4VP 10 <sup>-1</sup>	18,55	91

Verifica-se que ambos os polímeros exibem um efeito inibidor para o eletrodo de cobre. Contudo observa-se também que este efeito é dependente da concentração. Para o P2VP a eficiência de inibição alcançou valores de 94 e 99% para as concentrações de P2VP igual a 10<sup>-2</sup> e 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Para as outras concentrações menores, os valores de eficiência menos pronunciados. Na presença de P4VP o mesmo comportamento foi observado, sendo que, para as concentrações de 10<sup>-2</sup> e 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>, os valores de eficiência foram 88 e 91%, respectivamente. Sugere-se que em concentrações menores o processo



de formação do filme não chega a recobrir toda a superfície do eletrodo, permitindo que ocorra a oxidação do cobre com mais facilidade.

Neste caso também se verifica que o efeito protetor é mais pronunciado na presença de P2VP do que na presença de P4VP, corroborando com os resultados de voltametria cíclica e polarização potenciodinâmica.

#### **5.4 Conclusões Parciais**

As propriedades eletroquímicas, vibracionais, eletrônicas, térmicas e até mesmo o aspecto visual encontrados para os filmes de poli(vinilpiridinas) sintetizados eletroquimicamente na superfície de eletrodos de cobre são dependentes da forma isomérica do ligante polimérico. Na presença de P2VP (nitrogênio na posição *orto* do anel piridínico do polímero), um único processo da oxidação do  $\text{Cu}(0) \rightarrow \text{Cu}(I)$  é observado, como visto nos experimentos de voltametria cíclica. Os cátions  $\text{Cu}(I)$  com configuração  $d^{10}$  reagem com P2VP e  $\text{SCN}^-$  (coordenados através do átomo de enxofre) para formar os compostos de coordenação macromoleculares, muito provavelmente em uma geometria tetraédrica. O complexo incolor de  $\text{Cu}(I)/\text{P2VP}/\text{SCN}^-$  é estável. O impedimento estérico oferecido pela estrutura do P4VP é menor e o átomo de nitrogênio é mais acessível em comparação com o P2VP. Isso favorece a formação de complexos de  $\text{Cu}(II)$ , no qual o  $\text{SCN}^-$  está coordenado através do átomo de nitrogênio. Como observado geralmente para complexos de  $\text{Cu}(II)$ , a geometria da coordenação no sistema do  $\text{Cu}(II)/\text{P4VP}/\text{SCN}^-$  provavelmente é quadrado planar ou octaédrica distorcida. Vale a pena ressaltar que as propriedades físicas-químicas (estrutura eletrônica, estequiometria e o comportamento térmico) encontradas foram muito similares para os materiais sintetizados pela mistura física dos reagentes e os sintetizados por métodos eletroquímicos.

Além destes, os resultados de polarização potenciodinâmica e perda de massa mostram uma notável melhora na resistência contra a corrosão do cobre em meio ácido sulfúrico para espécies revestidas

tanto com P2VP e P4VP na presença de KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo mais pronunciado para o P2VP.

## CAPÍTULO 6

---

# **ESTUDO DE FILMES DO COMPLEXO DE POLI(4-VINILPIRIDINA) E TIOCIANATO CRESCIDOS SOBRE ELETRODOS DE COBRE E SEU POTENCIAL COMO INIBIDOR PARA A CORROSÃO DE COBRE**

### ***6.1 Resumo***

Neste capítulo será abordado o estudo da formação de filmes do poli(4-vinilpiridina) obtidos sobre eletrodo de cobre imerso em solução de ácido acético 3% e tiocianato de potássio. A caracterização dos filmes foi feita através das técnicas de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva.

### ***6.2 Procedimento Experimental***

#### ***6.2.1 Reagentes e Soluções***

A descrição do material utilizado neste capítulo pode ser encontrada no item 4.2.1 do capítulo 4. As soluções empregadas foram misturas de ácido acético 3%, KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup> preparadas a partir de água desionizada. As soluções foram desoxigenadas através do borbulhamento de nitrogênio durante 8 minutos. Uma atmosfera saturada de nitrogênio foi mantida durante todos os experimentos eletroquímicos.

#### ***6.2.2 Sistema Eletroquímico***

A descrição do sistema eletroquímico utilizado neste capítulo pode ser encontrada no item 5.2.2 do capítulo 5.

### 6.2.3 Obtenção dos filmes sobre eletrodo

O complexo  $\text{P4VP/Cu(II)/SCN}^-$  foi preparado eletroquimicamente empregando-se misturas de soluções de ácido acético 3%,  $\text{KSCN}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{P4VP}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (em termos da unidade monomérica), preparadas a partir de água deionizada. Íons cobre foram gerados a partir de um eletrodo. Os filmes de cobre foram crescidos diretamente sobre um eletrodo de cobre por voltametria cíclica.

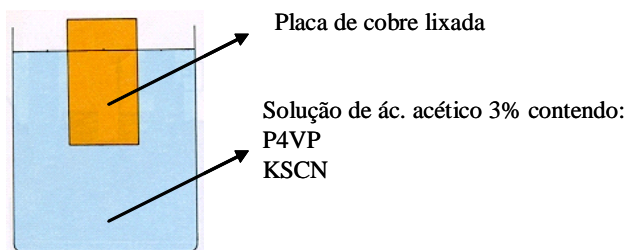
### 6.2.4 Avaliação do efeito protetor

Após a formação do filme por voltametria cíclica, o eletrodo foi removido da solução original, lavado em água desionizada e transferido para a célula eletroquímica descrita no item 5.2.2 do capítulo 5 contendo uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  previamente desoxigenada com eletrólito de suporte. Em seguida o potencial de circuito aberto (PCA) foi monitorado durante 1,0 h e imediatamente após este período os diagramas de impedância eletroquímica foram registrados aplicando-se uma variação sinusoidal de 10 mV (em relação ao potencial de circuito aberto medido após 1,0 h) na faixa de frequências que compreende o intervalo de 50 KHz a 5 mHz. Para a análise de superfície foram empregados um microscópio ótico Neophot 30 e um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30. A composição química da superfície após os teste de corrosão foi determinada por um equipamento de Espectroscopia de Energia Dispersiva, aparato acoplado ao microscópio Philips XL-30.

### 6.2.5 Ensaios gravimétricos

A formação de uma película também ocorre de forma espontânea sobre a superfície de Cu na presença de P4VP e tiocianato. A composição determinada é idêntica àquela do filme gerado

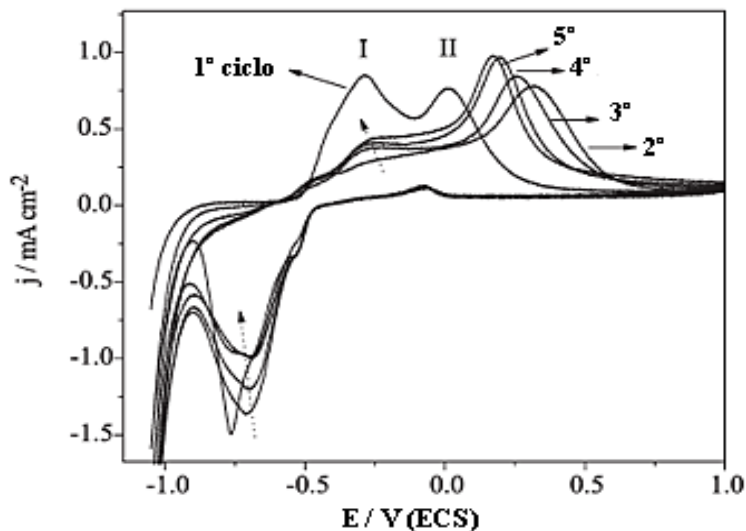
eletroquimicamente. O estudo deste fenômeno deu-se através da investigação da variação de massa de placas de Cu imersas em soluções de P4VP iguais às descritas para formação do filme eletroquimicamente. O crescimento espontâneo do filme foi estudado através da imersão de placas de massa conhecida em soluções de P4VP contendo concentrações na faixa entre 0,005 e 0,100 mol L<sup>-1</sup> durante diferentes períodos de 2 – 72 horas.



**Figura 6.1** - Representação esquemática do método de obtenção dos filmes sobre a placa de cobre.

### 6.3 Resultados e Discussão

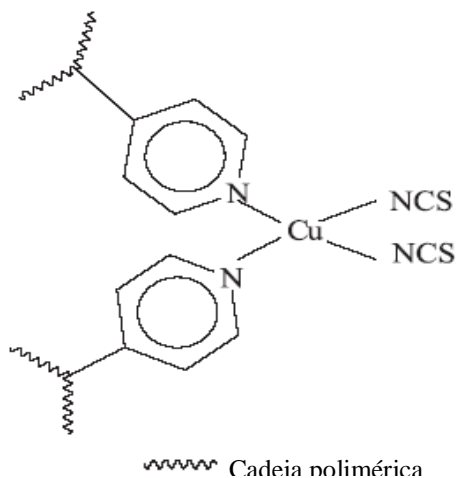
A Figura 6.2 mostra sucessivos voltamogramas cíclicos obtidos para a velocidade de variação do potencial de 100 mV s<sup>-1</sup> em uma solução contendo P4VP 0,1 mol L<sup>-1</sup>, KSCN 0,10 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético 3% (adicionado para solubilizar o polímero). Com a variação positiva do potencial um processo de oxidação relativo à reação Cu(0)/Cu(I) aparece próximo a -0,45V (pico I). O íon Cu(I) gerado na interface eletrodo/solução induz a reação com P4VP e ânions SCN<sup>-</sup>, obtendo o complexo polímero-metal como produto, no qual o centro metálico é oxidado a Cu(II) no processo eletroquímico subsequente (pico II). Após o terceiro ciclo, o perfil voltamétrico é consideravelmente distinto, exibindo um decréscimo na densidade de corrente relativa à reação Cu(0)/Cu(I), enquanto que a corrente associada ao processo de oxidação Cu(I)/Cu(II) permaneceu crescente como função do número de ciclos até cinco ciclos.



**Figura 6.2** – Voltamogramas cíclicos de um eletrodo estacionário de cobre imerso em solução aquosa contendo 3% de ácido acético, KSCN e P4VP 0,10 mol L<sup>-1</sup>.  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

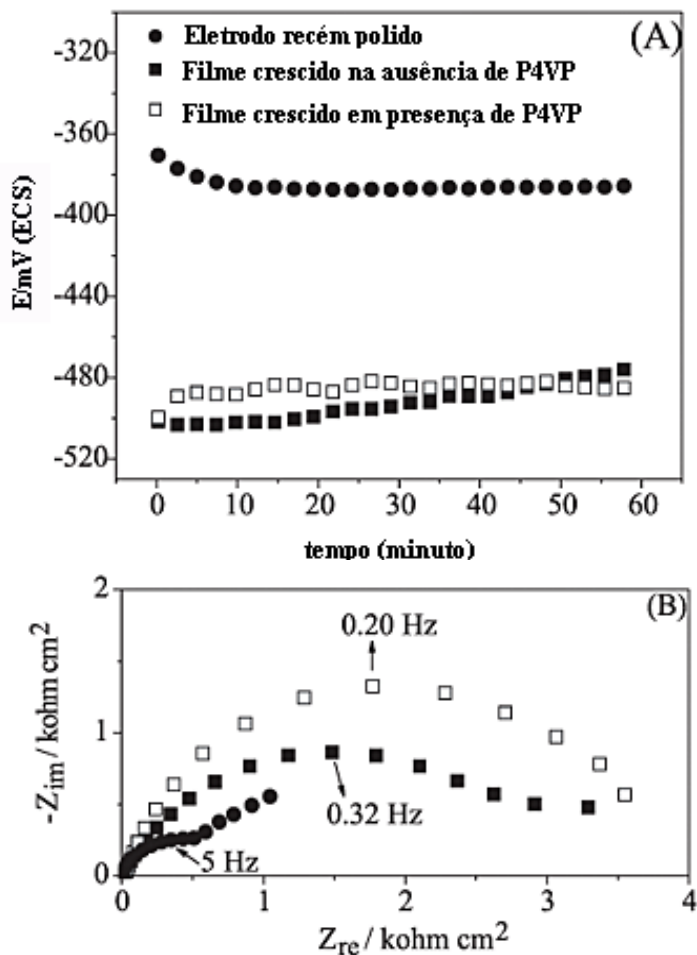
Após sucessivos ciclos, o complexo polímero-metal resultante cresce na superfície do eletrodo com um filme verde, fino e aderente. Este filme apresenta as mesmas propriedades espectroscópicas e térmicas quando comparadas às dos complexos preparados por mistura física dos componentes na proporção de P4VP:Cu(II):SCN<sup>-</sup> (2:1:2) (como discutido no capítulo 4). O material sintetizado eletroquimicamente é proposto como sendo uma estrutura onde o íon Cu(II) está presente numa simetria quadrado-planar, coordenado com o nitrogênio dos anéis piridínicos e íons tiocianato, como representado na Figura 6.3. (Santana, *et al.*, 2004). Embora exista um certo grau de reversibilidade a respeito do processo redox na Figura 6.1, o íon Cu(II) deve ser o estado de oxidação predominante, resultando no filme verde. O fato do filme ser colorido (verde), sugere que Cu(II) é o estado de oxidação predominante, tendo em vista que um filme com Cu(I) deve ser incolor, desde que nenhuma transição eletrônica d-d é possível em um sistema d<sup>10</sup>, e a transferência de carga metal-ligante possível para

um complexo  $d^{10}$  com estruturas aromáticas também não ocorre, em geral, na região visível do espectro.



**Figura 6.3** – Estrutura química esquemática do complexo  $\text{Cu}(\text{P4VP})_2(\text{SCN})_2$ .

Na Figura 6.4 estão representadas as curvas de potencial de circuito aberto (PCA) (A) e os diagramas de Nyquist (B) obtidos para o eletrodo de cobre imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sem o filme protetor e com o filme crescido eletroquimicamente por voltametria cíclica na velocidade de variação do potencial de  $16 \text{ mV s}^{-1}$  na ausência e na presença de P4VP.



**Figura 6.4** – Curvas de PCA (A) e diagramas de Nyquist (B) de um eletrodo estacionário de cobre imerso em  $H_2SO_4$   $0,1\ mol\ L^{-1}$  recém polido e após cinco ciclos voltamétricos entre  $-1,05$  e  $1,00\ V$  em velocidade de variação do potencial igual a  $16\ mVs^{-1}$  na presença e na ausência de  $P4VP\ 0,1\ mol\ L^{-1}$ .

Após 60 min de exposição, o eletrodo não revestido exibe um PCA de  $-380\ mV$ . Para o eletrodo estacionário de cobre submetido a cinco ciclos entre  $-1,05$  e  $+1,00V$ , o PCA depois de 60 min de imersão



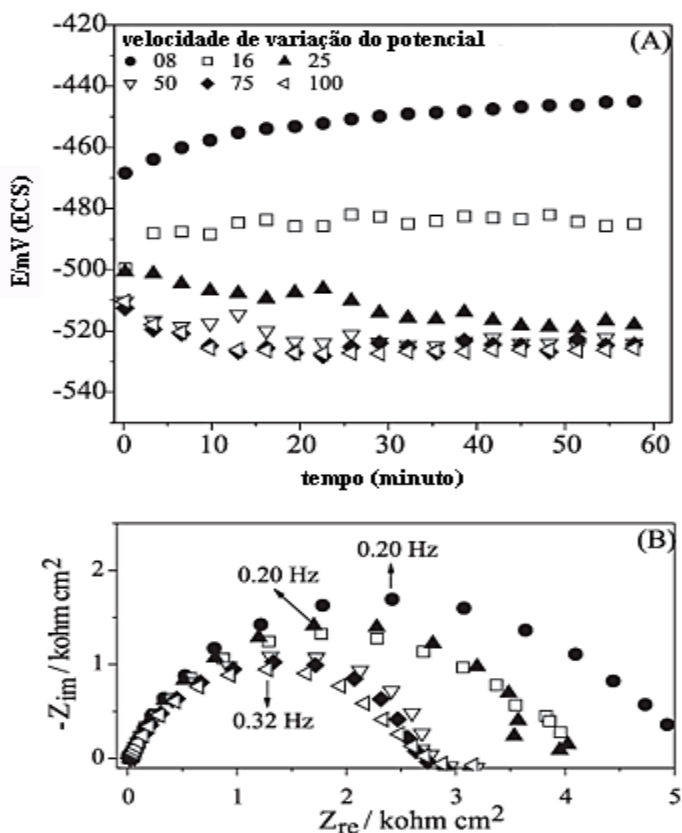
foi de -480 mV, não obstante a presença de P4VP durante a etapa precedente. O efeito do P4VP na corrosão do cobre é, contudo, indicado nos diagramas de Nyquist mostrados na Figura 6.4B. No diagrama de Nyquist do eletrodo polido, é observado um arco capacitivo na faixa de alta frequência, de acordo com os resultados obtidos por Villamil, *et al.*, (2003). Por outro lado, basicamente um semicírculo foi observado para os eletrodos submetidos aos ciclos. Aqui, o interesse foi centrado na variação da resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ) dependendo das condições experimentais nas quais o filme foi obtido. A  $R_{tc}$  foi calculada a partir da diferença na impedância em baixas e altas frequências empregando a equação de mínimos quadrados não-lineares, como foi previamente citado e discutido (Hosseine, *et al.*, 2003), (Mertens, *et al.*, 1997). A eficiência de inibição (EI) foi calculada de acordo com a equação 6.1 (Mehdi, 2003):

$$EI(\%) = [(R_{tc(ausência)}^{-1} - R_{tc(presença)}^{-1}) / R_{tc(ausência)}^{-1}] \times 100 \quad \text{Equação 6.1}$$

Onde  $R_{tc(ausência)}$  e  $R_{tc(presença)}$  representam a resistência a transferência de carga medida em  $H_2SO_4$  mol  $L^{-1}$  para o eletrodo de cobre recém polido e na presença do filme de P4VP. A EI foi de 81% para os eletrodos revestidos com o complexo polímero-metal  $Cu(P4VP)_2(SCN)_2$  ( $R_{tc} = 3,82 \text{ kohm cm}^2$ ), e 76% para o eletrodo submetido a ciclos voltamétricos na presença de P4VP ( $R_{tc} = 2,99 \text{ kohm cm}^2$ ). A resistência à transferência de carga no eletrodo recém polido foi de  $0,72 \text{ kohm cm}^2$ .

A Figura 6.5 mostra as curvas de PCA (A) e os respectivos diagramas de Nyquist (B) para um eletrodo estacionário de cobre imerso em  $H_2SO_4$  0,1 mol  $L^{-1}$  após cinco ciclos entre -1,05 e 1,00 V em diferentes velocidades de variação do potencial ( $v$ ) na presença de P4VP 0,1 mol  $L^{-1}$ . Observou-se que para o eletrodo revestido com o filme de P4VP em velocidades lentas (8 e 16  $mV s^{-1}$ ) o PCA obtido após 60 min de imersão desloca-se para valores mais positivos (Figura 6.5A). Nos diagramas de Nyquist mostrados na Figura 6.5 B, o valor de  $R_{tc}$  foi maior para velocidades menores. Para  $v = 8 \text{ mV s}^{-1}$  o  $R_{tc}$  foi  $4,77 \text{ kohm cm}^2$  enquanto que para  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  decresceu para  $2,76 \text{ kohm cm}^2$ .

Para  $v > 50 \text{ mV s}^{-1}$ , a  $R_{tc}$  permaneceu praticamente constante, os valores variaram entre 2,40 e  $2,70 \text{ kohm cm}^2$ . A eficiência de inibição foi calculada de acordo com a equação 6.1 utilizando os valores de  $R_{tc}$  obtidos do diagrama de Nyquist mostrados na Figura 6.5 e aqueles obtidos para eletrodos submetidos à voltametria cíclica em diferentes velocidades de variação do potencial na ausência de P4VP (resultados não mostrados) e estão na faixa de 70-85%.



**Figura 6.5** – Curvas de PCA (A) e diagramas de Nyquist (B) de um eletrodo estacionário de cobre imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após cinco ciclos voltamétricos entre -1,05 e 1,00 V em diferentes velocidades de varredura na presença de P4VP  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

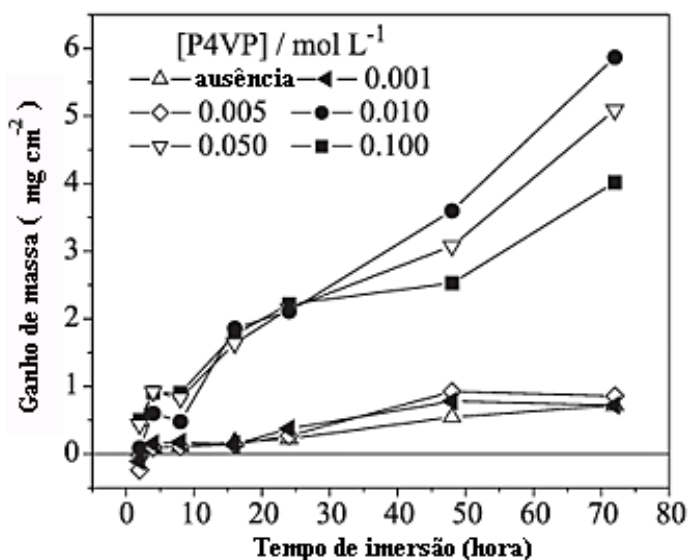
O efeito do número de ciclos (nc) e da concentração do P4VP na resistência à corrosão do cobre também foi estudado. Para investigar a influência do número de ciclos a concentração de P4VP e a velocidade de variação do potencial durante o crescimento do filme foram mantidas constantes em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $16 \text{ mV s}^{-1}$ , respectivamente. Um comportamento bem definido foi encontrado nas curvas de PCA. O PCA obtido após 60 minutos de imersão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  deslocou-se para valores mais positivos com o aumento do número de ciclos. Para  $nc = 1$  o PCA encontrado foi de  $-550 \text{ mV}$  enquanto que para  $nc = 10$  foi de  $-500 \text{ mV}$ . O deslocamento do PCA para valores mais positivos é relacionado com o arranjo estrutural (Veter, 1971), o qual certamente difere com a variação do número de ciclos. As mesmas observações podem ser aplicadas com respeito aos valores de  $R_{tc}$  obtidos a partir do diagrama de Nyquist. Os valores de EI situaram-se na faixa de 65-85%.

A influência do P4VP na concentração durante o crescimento do filme também foi estudada. As concentrações de P4VP foram variadas na faixa de  $0,005$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e foram investigadas mantendo-se o número de ciclos igual a cinco e a velocidade de variação do potencial igual a  $16 \text{ mV s}^{-1}$ . As curvas de PCA geradas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para o eletrodo revestido mostraram um comportamento similar ao que foi obtido na Figura 6.4A para P4VP  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . O PCA observado após 60 min de imersão foi praticamente constante, variando entre  $-485$  e  $-475 \text{ mV}$  para todas as concentrações estudadas. Por outro lado, os valores de  $R_{tc}$  extraídos dos diagramas de impedância apresentam-se praticamente lineares com a concentração de P4VP. Para os eletrodos revestidos na solução com concentração de P4VP igual a  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ , o  $R_{tc}$  foi  $1,97 \text{ kohm cm}^2$  enquanto que com a concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi de  $3,82 \text{ kohm cm}^2$ . Além disso, os valores de  $R_{tc}$  maiores do que  $2,99 \text{ kohm cm}^2$  (na ausência de P4VP – Figura 6.4B) foram obtidos quando a concentração de foi maior do que  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .

Ao realizar os experimentos eletroquímicos observou-se que os filmes também poderiam se formar de forma espontânea a partir da imersão, dependendo das condições experimentais. Verificou-se que

estes filmes exibem melhor habilidade para promover a resistência à corrosão do cobre em meio de ácido sulfúrico.

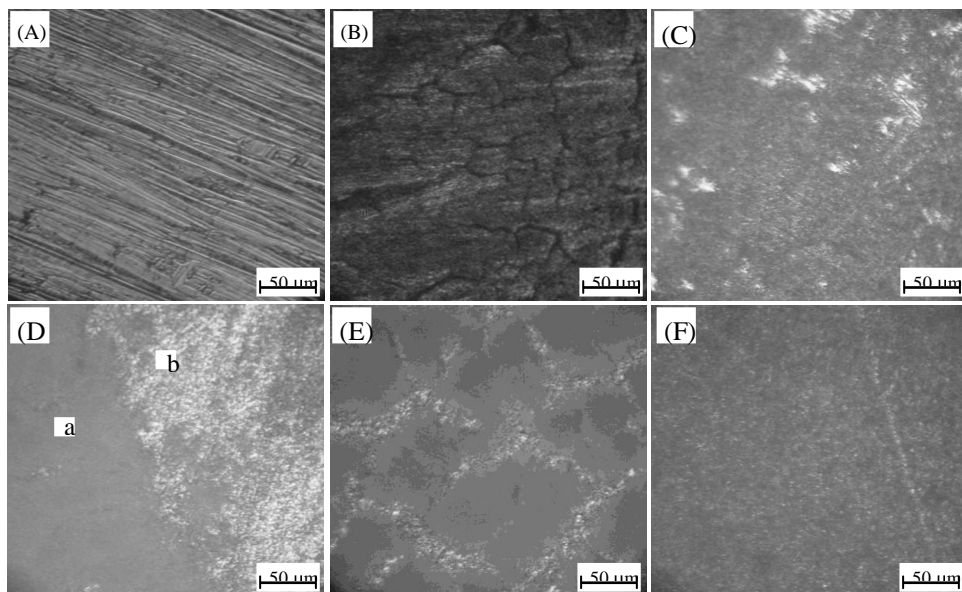
A Figura 6.6 mostra o ganho de massa (em  $\text{mg cm}^{-2}$ ) como função do tempo de imersão para placas de cobre que foram imersas em soluções com diferentes concentrações de P4VP. O ganho de massa foi observado para praticamente todas as amostras. Para as concentrações 0,010, 0,050 e 0,100  $\text{mol L}^{-1}$ , contudo, o ganho de massa foi mais pronunciado. Este processo foi acompanhado por técnicas de imagem e medidas de impedância eletroquímica.



**Figura 6.6** - Variação de massa em função do tempo de imersão de lâminas de cobre em soluções com diferentes concentrações de P4VP.

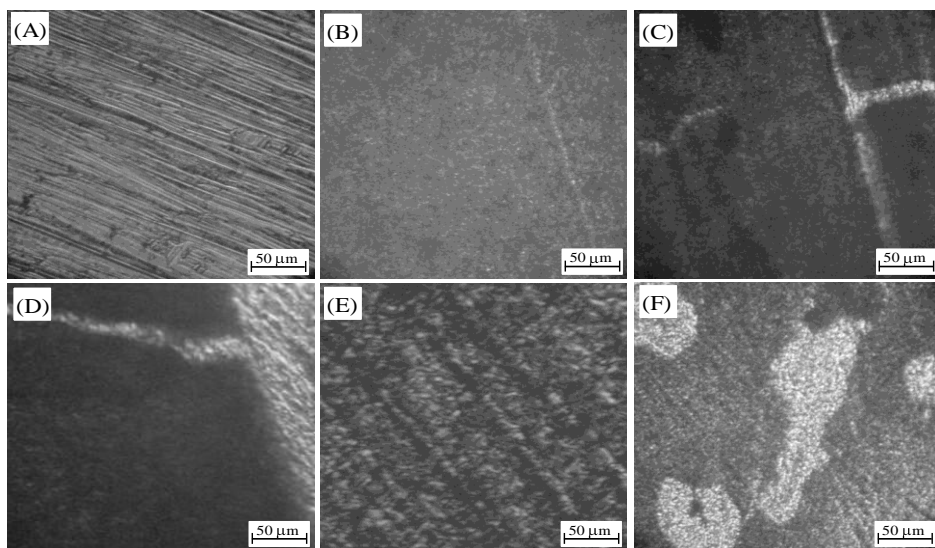
A figura 6.7 mostra as micrografias óticas de placas de cobre imersas durante 4 horas em soluções de P4VP com diferentes concentrações. A Figura 6.7A mostra a morfologia da superfície de uma amostra antes da imersão para comparação, onde é possível observar irregularidades devido ao tratamento mecânico (lixamento) realizado antes da imersão. Na figura 6.7B, uma amostra que foi imersa na solução livre de P4VP, isto é, em uma solução de ácido acético 3% com

0,1 mol L<sup>-1</sup> de KSCN, é mostrada. A imagem mais escura observada, comparando com as outras, é resultado de uma camada de CuSCN formada em presença de íons tiocianato através da reação de dissolução-precipitação resultando em um sal cuproso insolúvel como produto. Nas figuras 6.7C-6.7F é possível observar o efeito da concentração de P4VP na formação espontânea do filme, e **a** e **b** indicam as regiões revestidas e não revestidas, respectivamente. Porém, a presença de um filme não homogêneo, principalmente nas figuras 6.7C-6.7D, é observado. Nestas concentrações, ao retirar as amostras da solução, o filme seca e após evaporação do solvente torna-se facilmente destacável. O filme gerado em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de P4VP (figura 6.7F) aparentemente não é suscetível a este problema, como consequência, sugere-se que esta seja a melhor condição para o propósito de inibição da corrosão.



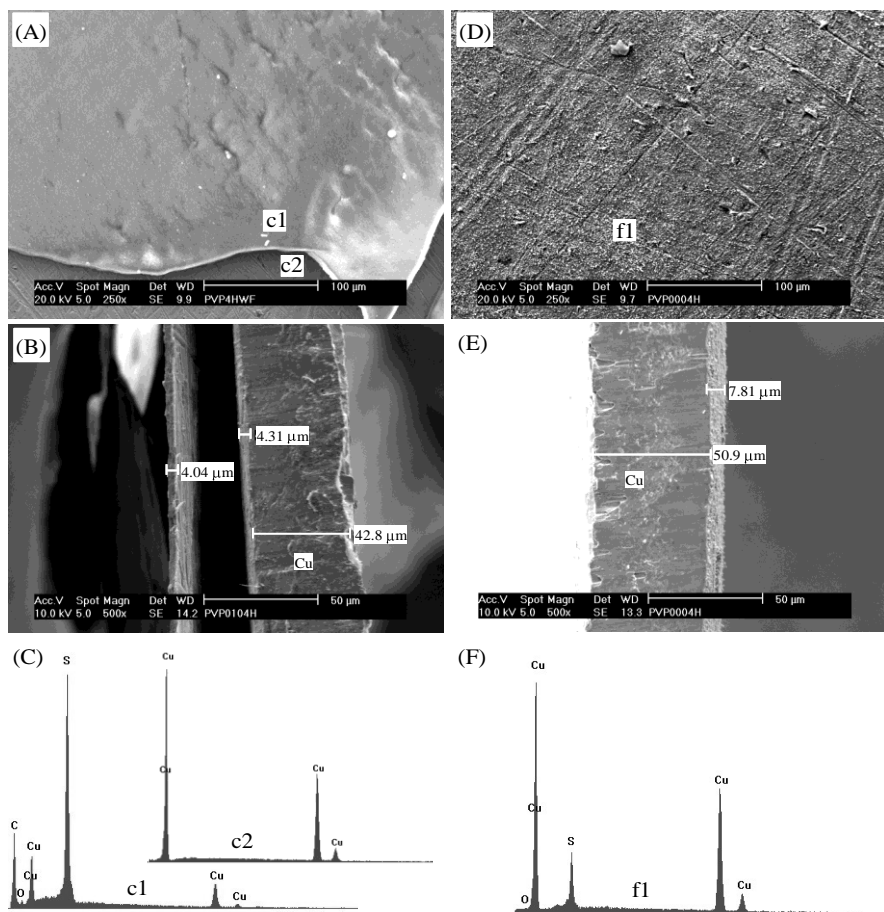
**Figura 6.7** - Micrografias óticas de placas de cobre imersas num período de 4 horas em soluções com diferentes concentrações de P4VP (em mol L<sup>-1</sup>) na presença de KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup>: A) antes da imersão; B) em ausência de P4VP; C) 0,005; D) 0,010; E) 0,050; F) 0,100.

A Figura 6.8 mostra as micrografias óticas de amostras de cobre com diferentes períodos de imersão em uma solução contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de P4VP. A micrografia antes da imersão é dada na Figura 6.8A para comparação. Um tempo de imersão de 4 h (Figura 6.8B) claramente fornece o melhor resultado em termos de homogeneidade do filme, tendo em vista que, para tempos de imersão maiores, observa-se o a presença de rachaduras.



**Figura 6.8** - Micrografias óticas de placas de cobre imersas em solução contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de P4VP na presença de KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  durante diferentes períodos (em horas): A) antes da imersão; B) 4; C) 8; D) 16; E) 24; F) 72.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para obter micrografias de amostras imersas em soluções livre de P4VP e em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de P4VP durante 4 h (Figura 6.9).

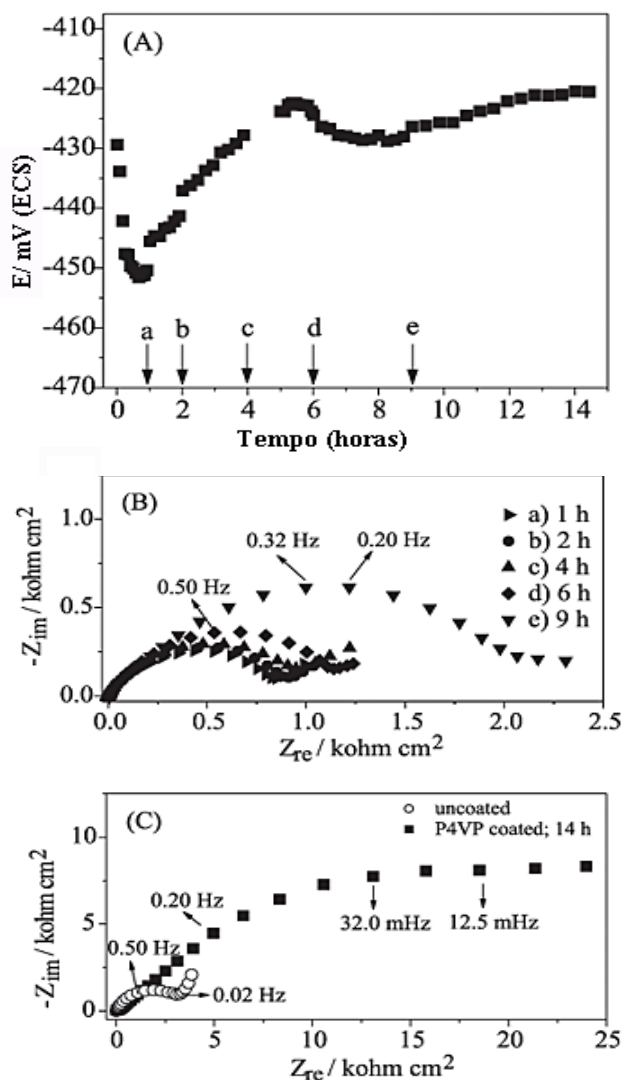


**Figura 6.9** - Micrografia eletrônica e espectro de energia dispersiva de amostras imersas em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de P4VP na presença de KSCN 0,1 mol L<sup>-1</sup> : (A-C) e solução livre de P4VP (D-F) durante 4 horas. As micrografias B e E mostram a secção transversal de A e D, respectivamente. c1, c2 e f1 ilustram as regiões onde o EED foi realizado.

Comparando as Figuras 6.9A e 6.9D (uma amostra imersa em solução livre de P4VP), uma significativa diferença na superfície pode ser verificada, sendo a ultima mais irregular. Esta diferença pode ser interpretada de acordo com o mecanismo de crescimento do filme, sendo que na presença de P4VP o cobre é oxidado para gerar o complexo com o polímero, tornando assim a superfície menos rugosa ou de aspecto mais liso. Um indicativo adicional deste efeito é observado na Figura 6.9B e 6.9E que mostram a vista da secção transversal da lâmina de cobre. Nesta figura, duas camadas podem ser claramente observadas. Sugere-se que a camada de 4,04  $\mu\text{m}$  corresponde ao filme Cu/P4VP/SCN, enquanto a camada de 4,31  $\mu\text{m}$  compreende a óxidos de cobre (ausência de sinal de enxofre na microanálise da Figura 6.9F (espectro c2)). A amostra que foi imersa em solução livre de P4VP durante 4 horas apresenta uma camada de 7-8  $\mu\text{m}$  composta de CuSCN (presença de sinal de enxofre na microanálise, Figura 6.9F (espectro f1)) juntamente com óxidos. Conseqüentemente, na presença de P4VP, a camada formada espontaneamente reduz a espessura e muda a composição da camada interna.

Com a finalidade de verificar a resistência contra a corrosão dos filmes de P4VP crescido espontaneamente, medidas de PCA e impedância eletroquímica foram efetuadas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  (Figura 6.10). Na Figura 6.10A são apresentadas as curvas de variação do PCA de um eletrodo de cobre imerso numa solução de P4VP 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  durante 14 horas. Depois da imersão, um deslocamento do PCA para valores mais negativos ocorre após 30 minutos. Subseqüentemente, começou a aumentar, de modo que depois de 5-6 horas de imersão, uma nova diminuição acontece, seguida mais à frente por um aumento lento do PCA. De forma que, o valor máximo de PCA obtido na curva, que é observado em torno de 4-6 horas na figura 6.10A, coincide com o tempo ideal de imersão discutido anteriormente com base nos resultados de microscopia ótica.





**Figura 6.10** – Curvas de PCA (A) e diagramas de Nyquist (B) obtidos durante o processo de crescimento espontâneo do filme de P4VP na concentração do polímero igual a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . As setas indicam os períodos nos quais as medidas de impedância foram realizadas. Após 14

horas, a amostra foi transferida para a solução contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e o diagrama de Nyquist mostrado em (C) foi obtido.

A Figura 6.10B representa o diagrama de Nyquist para o eletrodo de cobre em solução contendo P4VP após diferentes períodos de imersão. Em geral, um aumento no arco de impedância foi observado ao aumentar-se o tempo, como resultado do processo de crescimento do filme. O mesmo eletrodo, na sequência, foi removido da solução contendo P4VP e foi imediatamente transferido para a solução contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , para a qual as medidas de impedância são apresentadas na Figura 6.10C. Nesta figura foi observado um notável aumento na resistência em frequências mais baixas para os eletrodos que foram imersos em solução de P4VP  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  durante 14 horas, em comparação com o eletrodo imerso em solução sem P4VP durante o mesmo período, indicando um substancial aumento na resistência a corrosão. A figura 6.10C mostra um semicírculo alto, em contraste com a figura 6.5B onde um loop capacitivo é observado próximo ao semicírculo. Consequentemente, a eficiência de inibição (EI), que era 97% de acordo com a equação 1 para a figura 6.5B, deve ser considerada de forma cautelosa no presente caso, mesmo que a resistência de transferência de carga seja mais elevada para os eletrodos revestidos do que para os sem revestimento. O mesmo comentário pode ser estendido para amostras revestidas com tempo de imersão próximo de 3 horas, a EI que varia entre 94-98%. Entretanto, a eficiência diminuiu gradualmente à medida que a solução agressiva de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi penetrando no filme. Após 4 horas de exposição em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a EI alcançou um valor constante, valor este, próximo daquele obtido para os eletrodos submetidos aos ciclos voltamétricos em solução livre de P4VP.

#### ***6.4 Conclusões parciais***

Neste trabalho, as propriedades contra corrosão de filmes de P4VP crescidas na superfície de eletrodos de cobre foram avaliadas. O complexo  $\text{Cu}(\text{P4VP})_2(\text{SCN})_2$  foi obtido por métodos eletroquímicos e de imersão. Os resultados de impedância eletroquímica juntamente com as

técnicas de imagem demonstraram uma notável melhora da resistência contra a corrosão do cobre em meio ácido sulfúrico para espécies espontaneamente revestidas pela imersão em solução de P4VP. A melhor condição para obter tais filmes é a imersão da amostra em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de P4VP no período de 3-4 horas. Em seguida, amostra recoberta deve ser transferida ao meio agressivo. A eficiência da inibição (EI) na ordem de 94-98% é obtida por esta metodologia. Para o revestimento obtido eletroquimicamente, a EI varia na faixa entre 70-85%.



## CAPÍTULO 7

---

### CONCLUSÃO

Numa primeira etapa, os espectros na região do infravermelho mostram que a complexação entre os íons Cu(II) e os polímeros poli(2-vinilpiridina) e poli(4-vinilpiridina) ocorre através da formação de ligação química com os átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos, assim como o ânion tiocianato apresenta-se ligado ao centro metálico Cu(II) através do átomo de nitrogênio. A coordenação dos polímeros ao centro metálico de cobre confere propriedades distintas aos complexos, quando comparados aos polímeros puros, sendo que os resultados de DSC mostram que para todos os complexos estudados houve um aumento no valor da  $T_g$ , sugerindo a redução da mobilidade das cadeias poliméricas devido à complexação do polímero com íons Cu(II). Verificou-se também, através das curvas termogravimétricas, que a estabilidade térmica dos diversos complexos estudados é influenciada pelos íons Cu(II), visto que os complexos se decompõem a uma temperatura inferior à do polímero P4VP puro.

Numa segunda etapa observou-se que as propriedades eletroquímicas, vibracionais, eletrônicas e térmicas para os filmes de poli(vinilpiridinas) sintetizados eletroquimicamente na superfície de eletrodos de cobre são dependentes da forma isomérica do polímero. Na presença de P2VP (nitrogênio na posição *orto* do anel piridínico do polímero), um único processo da oxidação do Cu(0)  $\rightarrow$  Cu(I) é observado. Os cátions Cu(I) com configuração  $d^{10}$  reagem com P2VP e  $SCN^-$  para formar os compostos de coordenação macromoleculares. O complexo incolor de Cu(I)/P2VP/ $SCN^-$  é estável. O impedimento estérico oferecido pela estrutura do P4VP é menor e o átomo de nitrogênio é mais acessível em comparação com o P2VP. Isso favorece a formação de complexos de Cu(II), no qual o  $SCN^-$  está coordenado através do átomo de nitrogênio. Vale a pena ressaltar que as propriedades físicas-químicas (estrutura eletrônica, estequiometria e o comportamento térmico) encontradas foram muito similares para os materiais sintetizados pela mistura física dos reagentes e os sintetizados

por métodos eletroquímicos. Além destes, os resultados de polarização potenciodinâmica e perda de massa mostram uma notável melhora na resistência contra a corrosão do cobre em meio ácido sulfúrico para espécies revestidas tanto com P2VP quanto com P4VP na presença de KSCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo mais pronunciado para o P2VP.

Verificou-se também que o filme passivante formado com P4VP pode ser obtido tanto pelo método eletroquímico como por imersão. Os resultados de impedância eletroquímica juntamente com as técnicas de imagem demonstram uma notável melhoria na resistência à corrosão do cobre em ácido sulfúrico para as espécies revestidas espontaneamente por imersão em solução contendo P4VP e KSCN. A melhor condição para obter tal filme é a imersão em solução contendo P4VP na concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pelo período de 3-4 horas. Após a amostra ser transferida para o meio agressivo, as eficiências de inibição obtidas foram na ordem de 94-98% para o filme formado por imersão, e na faixa de 70-85% para o filme formado eletroquimicamente na superfície do eletrodo.

CAPÍTULO 8

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABED, Y.; ARRAR, Z.; HAMMOUTI, B.; TALEB, M.; KERTIT, S.; MANSRI, A. – *Poly(4-vinylpyridine) and poly(4-vinylpyridine poly-3-oxide ethylene) as corrosion inhibitors for Cu60-Zn40 in 0,5M HNO<sub>3</sub>*, **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v.48, 304-308, 2001.

ACAR, N.; TULUN, T. – *Interactions of polymer-small molecule complex with cupric(II) ions in aqueous ethanol solution*, **European Polymer Journal**, v.37, 1599 – 1605, 2001.

ACAR, N. – *Radiation synthesis of poly(2-vinylpyridine) gels and their swelling characteristics*, **Radiation Physics and Chemistry**, v. 63, 185-191, 2002.

<sup>a</sup>ALLAN, J. R.; CARSON, B. R.; TURVEY, K. – *Preparation, characterization, thermal and electrical studies of poly(4-vinylpyridine) and its cobalt(II) bromide complex*, **Thermochimica Acta**, v. 180, 39-47, 1991.

<sup>b</sup>ALLAN, J. R.; CARSON, B. R.; TURVEY, K. – *Preparation, structural characterization and electrical properties of zinc chloride complexes of 4-vinylpyridine and poly(4-vinylpyridine)*, **European Polymer Journal**, v.27, 665-668, 1991.

AMIN, M. A.; EL-REHIM, S. S. A.; EL-SHERBINI, E. E. F.; HAZZAZI, O. A.; ABBAS, M. N. - *Polyacrylic acid as a corrosion inhibitor for aluminium in weakly alkaline solutions. Part I: Weight loss, polarization, impedance EFM and EDX studies*, **Corrosion Science**, v. 51, 658-667, 2009.

APPLICATION NOTE CORR-1. *Basic of corrosion measurements*. EG&G – **Priceton Applied Research**, Priceton, 1987.

APPLICATION NOTE CORR-4. *Electrochemistry and corrosion overview and techniques*. EG&G – **Priceton Applied Research**, Priceton, 1987.

ATKINS, P.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; WELLER, M.; ARMSTRONG, F. **Inorganic Chemistry**, New York: Oxford University Press, 2006.

BAILEY, R. A.; KOZAK, S. L.; MICHELSE, T. W.; MILLS, W. N. - *Infrared spectra of complexes of thiocyanate and related ions*, **Coordination Chemistry Revs**, v.6, 407, 1971.

BELFIORE, L. A.; PIRES, A. T. N.; WANG, Y.; GRAHAM, H.; UEDA, E. – *Transition-metal coordination in polymer blends and model systems*, **Macromolecules**, v. 25, 1411 – 1419, 1992.

BELFIORE, L. A.; MCCURDIE, M. P.; DAS, P. K. – *Macromolecule-metal complexes: ligand field stabilization and thermophysical property modification*, **Polymer**, v. 42, 9995 – 10006, 2001.

BEREKET, G.; DURAN, B. - *Anticorrosive properties of electrosynthesized poly(m-aminophenol) on copper from aqueous phenylphosphonic acid solution*, **Progress in Organic Coatings**, v. 64, 57–66, 2009.

CASSIDY, J. F.; TOKUDA, K. – *Preconcentration and voltammetric determination of copper ions in aqueous chloride solutions at a crosslinked poly(4-vinylpyridine)-coated electrode*, **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 285, 287-294, 1990.

CESTEROS, L. C.; ISASI, J. R.; KATIME, I. – *Hydrogen bonding in poly(4-vinylpyridine)/poly(vinylacetate-co-vinylalcohol) blends. An Infrared Study*, **Macromolecules**, v.26, 7256-7262, 1993.



CHETOUANI, A.; MEDJAHED, K.; BENABADJI, K. E.; HAMMOUTI, B. – *Poly(4-vinylpyridine isopentyl bromide) as inhibitor for corrosion of pures iron in molar sulphuric acid*, **Progress in Organic Coatings**, v.46, 312-316, 2003.

CHOUKCHOU-BRAHAM, E.; BENABADJI, I.; MANSRI, A.; FRANÇOIS, J. – *Molecular weight influence on viscosimetric parameters of poly(4-vinylpyridine) polymers*, **European Polymer Journal**, v. 39, 297-303, 2003.

COEY, J. M. D.; MEAGHER, A.; KELLY, J. M. – *A Mössbauer study of polymers prepared from polyvinylpyridine and ferric chloride ou ferric nitrate*, **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 22, 303-318, 1984.

DROGOWSKA, M.; BROSSARD, L.; MENARD, H. - *Effect of phosphate ions on copper corrosion behavior*, **Surface Coating Technology**, v. 34, 383-395, 1988.

FENG, Y.; SIOW, K. S.; TEO, W. K.; TAN, K. L.; HSIEH, A. K. – *Corrosion Mechanisms and products of copper im queous solutions at various pH values*, **Corrosion**, v.53, 389-398, 1997.

FIGUEROA, M. G.; SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J. - *The influence of temperature on the pitting corrosion of copper*, **Electrochimica Acta**, v. 31, 665-669, 1986.

FINSGAR, M.; FASSBENDER, S.; NICOLINI, F.; MILOSEV, I. - *Polyethyleneimine as a corrosion inhibitor for ASTM 420 stainless steel in near-neutral saline media*, **Corrosion Science**, v. 51, p.525-533, 2009.

GENTIL, V. – **Corrosão**, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 5 Ed., 2007.

HOJO, N.; SHIRAI, h.; CHUJO, Y.; HAUASHI, S. – *Catalytic activity of Cu(II)-poly(vinyl alcohol) complex for decomposition of hydrogen*

*peroxide*, **Journal Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 16, 447-455, 1978.

HOSSEINI, M.; MERTENS, S. F. L.; GHORBANI, M.; ARSHADI, M. R. - *Asymmetrical Schiff Bases as Inhibitors of mild Steel Corrosion in Sulphuric Acid Media*, **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, 800-808, 2003.

INAGAKI, N.; SUGANUMA, R.; KATSUURA, K. – *Thermal degradation of partly complexed poly(vinylpyridines) with transition metal chloride*, **European Polymer Journal**, v. 14, 151-155, 1978.

KALIYAPPAN, T.; SWAMINATHAN C. S.; KANNAN, P. *Synthesis and characterization of a new metal chelating polymer and derived Ni(II) and Cu(II) polymer complexes*, **Polymer**, v. 37, 2865-2869, 1996.

KALIYAPPAN, T.; KANNAN, P. – *Co-ordination polymers*, **Progress in Polymer Science**, v.25, n.3, 343 – 370, 2000.

KRICHELDORF, H. R.; NUYKEN, O.; SWIFT, G. – **Handbook of Polymer Synthesis**, 2ed., New York: Dekker, 2005.

KOYAMA, N.; UENO, Y.; SEKIYAMA, Y.; SEKINE, Y. – *Catalytic activity of poly(amino-organosiloxane)s*, **Polymer**, v. 27, 293-298, 1986.

KUO, S.; LIN, C.; CHANG, F. – *The study of hydrogen bonding and miscibility in poly(vinylpyridines) with phenilic resin*, **Polymer**, v. 43, 3943-3949, 2002.

KUO, S. W.; WU, C. H.; CHANG, F. C. – *Thermal properties, interactions, morphologies, and conductivity behavior in blends of poly(vinylpyridine)s and Zinc Perchlorate*, **Macromolecules**, v. 37, 192-200, 2004.

LARABI, L.; HAREK, Y.; TRAISNEL, M. – *Synergistic influence of poly(4-vinylpyridine) and potassium iodide on inhibition of corrosion of mild steel in 1M HCl*, **Journal of Applied Electrochemistry**, v.34, 833-839, 2004.

LEVER, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*; Elsevier: New York, 1984.

LI, X.; KRESSE, I.; SPRINGER, J.; NISSEN, J.; YANG, Y. – *Morphology and gas permselectivity of blend membranes of polyvinylpyridine with ethylcellulose*, **Polymer**, v. 42, 6859-6869, 2001.

LI, Y.; HONG, L.; CHEN, Y.; WANG, H.; LU, X.; YANG, M. – *Poly(4-vinylpyridine)/carbon black composite as a humidity sensor*, **Sensors and Actuators B**, v. 123, 554-559, 2006.

LI, Y.; YANG, M. J.; SHE, Y. – *Humidity sensitive properties of crosslinked and quaternized poly(4-vinylpyridine-co-butyl methacrylate)*, **Sensors and Actuators B**, v. 107, 252-257, 2005.

LU, J.; ZHANG, Z.; XIA, X.; WANG, L.; ZHU, X. – *Catalytic function of cross-linked polyvinylamine-Cu(II) complexes for polymerization of methyl methacrylate*, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 207, 203-212, 2004.

McCURDIE, M. P.; BELFIORE, L. A. – *Spectroscopic analysis of transition-metal coordination complexes based on poly(4-vinylpyridine) and dichlorotricarbonylruthenium(II)*, **Polymer**, v. 40, 2889-2902, 1999.

MEHDI, B. E.; MERNARI, B.; TRAISNEL, M.; BENTISS, F.; LANGRENÉE, M. – *Synthesis and comparative study of the inhibitive effect of some new triazole derivatives towards corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution*, **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, 489-496, 2003.

MERTENS, S. F.; XHOFFER, C.; DE COOMAN, B. C.; TEMMERMAN, E. - *Short-Term Deterioration of Polymer-Coated 55% Al-Zn - Part 1 : Behavior of Thin Polymer Films*, **Corrosion**, v.53, 381-387, 1997.

MILLAN, A.; PALACIO, F. – *Magnetic nanocompositos from nitrogen base polymers*, **Applied Organometallic Chemistry**, v.15, 396-400, 2001.

NAKAMURA, Y.; HIRAI, H. – *Hydrogenation of alkenes by the complex cross-linked polyacrylic acid rhodium(III)*, **Chemistry Letters**, v. 4, 809-814, 1974.

NAKAMOTO, K. – **Infrared and Raman Spectra of Organic and Coordination Compounds**, New York: John Wiley & Sons, 1986.

NARAYANAN, S. R., YEN, S. P., LIU, L. e GREENBAUM. S.G. *Anhydrous Proton-Conducting Polymeric Electrolytes for Fuel Cells*, **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, 3942-3947, 2006.

PARDEY, A. J.; ROJAS, A. D.; YÁNEZ, J. E.; BETANCOURT, P.; SCOTT, C.; CHINEA, C.; URBINA, C.; NORONTA, D.; LONGO, C. – *Espectroscopic characterization of coordination complexes base don dichlorocopper(II) and poly(4-vinylpyridine): Application in catalysis*, **Polyhedron**, v. 24 , 511-519 , 2005.

PATIL, S.; SAINKAR, S. R.; PATIL, P. P. - *Poly(o-anisidine) coatings on copper: synthesis, characterization and evaluation of corrosion protection performance*, **Applied Surface Science**, v. 225, p. 204-216, 2004.

PITCHER, M. W.; HE, Y.; BIANCONI, P. A. – *Facile in situ synthesis of oriented LiNO<sub>3</sub> single crystal in a polymer matrix*, **Materials Chemistry and Physics**, v. 90, 57-61, 2005.

QUARTARONE, G.; BELLOMI, T.; ZINGALES, A. - *Inhibition of copper corrosion by isatin in aerated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, **Corrosion Science**, v. 45, 715-733, 2003.

RAMANATHAN, L. V. – **Corrosão e seu controle**, Editora Hemus, São Paulo, 1988.

REHIM S S A E, IBRAHIM M A M, KHALID K F. - *The inhibition of 4-(2'-amino-5'-methylphenylazo) antipyrine on corrosion of mild steel in HCl solution*, **Materials Chemistry and Physics**, v. 70, p. 268-273, 2001.

RIVAS, B. L.; SEGUEL, G. V. – *Poly(acrylic acid-co-maleic acid)-metal complexes with copper (II), cobalt(II), and nickel (II) Synthesis, characterization and structure of its metal chelates*, **Polyhedron**, v.18, 2511-2518, 1999.

RODRIGUES, J. R. S.; GONÇALVES, D.; MANGRICH, A. S.; SOLDI, V.; BERTOLINO, J. R.; PIRES, A. T. N. – *Thermal behavior and electrical conductivity of poly(vinyl pyridine)/copper complexes*, **Advances in Polymer Technology**, v.19, n.2, 113 – 119, 2000.

RUBIM, J.; GUTZ, I. G. R.; SALA, O.; ORVILLE-THOMAS, J. – *Surface enhanced Raman spectra of benzotriazole adsorbed on a copper electrode*, **Journal of Molecular Structures**, v. 100, 571-583, 1983.

SANTANA, A. L.; NODA, L. K.; PIRES, A. T. N.; BERTOLINO, J. R. – *Poly(4-vinylpyridine)/cupric salt complexes: spectroscopic and thermal properties*, **Polymer Testing**, v. 23, 839-845, 2004.

SCHWEINSBERG, D. P.; HOPE, G. A.; TRUEMAN, A.; OTIENO-ALEGO, V. – *An electrochemical and sers study of action of polyvinylpyrrolidone and polyethylenimine as inhibitors for copper in aerated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, **Corrosion Science**, v.38, n.4, 587-599, 1996.

SCHWEINSBERG, D. P.; BOTTLE, S. E.; OTIENO-ALEGO, V. – *A near-infrared FT-Raman (SERS) and electrochemical study of the synergistic effect of 1-[(1',2'-dicarboxy)ethyl]-benzotriazole and KI on dissolution of copper in aerated sulfuric acid*, **Journal of Applied Electrochemistry**, v.27, 161-168, 1997.

SEBASTIAN, N.; GEORGE, B.; MATHEW, B. – *Metal complexes de poly(acrylic acid): synthesis, characterization and thermogravimetric studies*, **Polymer Degradation and Stability**, v. 60, 371-375 , 1998.

SON, Y.; TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, C.; J. Electroanal. Chem., v. 345, 135, 1993

STUPNISEK-LISAC, E.; GAZIVODA, A.; MADZARAC, M. – *Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper um sulphuric acid*, **Electrochimica Acta**, v. 47, 4189-4194, 2002.

THANGAMUTHU, R.; KUMAR, S. M. S.; PILLAI, K. C. – *Direct amperometric determinação of L-ascorbic acid (Vitamin C) at octacyanomolybdate-doped-poly(4-vinylpyridine) modified electrode in fruit juici and pharmaceuticals*, **Sensors and Actuators B**, in press, 2006.

TOENISKOETTER, R. H.; SOLOMON, S. – *Infrared spectra of copper thiocyanate complexes*, **Inorganic Chemistry**, v.7, n.3, 617 – 620, 1968.

TSUCHIDA, E.; TOMONO, T.; HONDA, K. – *Radical Polymerization of metal-coordinated monomers with ligands of pyrrole containing schiff-bases*, **Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry**, v. 12, n.6, 1243 – 1255, 1974.

UMOREN, S. A.; EBENSO, E. E. - *The synergistic effect of polyacrylamide and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, **Materials Chemistry and Physics**, v. 106, p. 387-393, 2007.

VASTAG, G.; SZÖCS, E.; SHABAN, A.; KÁLMÁN, E. – *New inhibitors for copper corrosion*, **Pure Applied Chemistry**, v.73, 1861-1869, 2001.

VETTER, K. J. - *Electrochimica Acta*, v. 16, 1923 , 1971.

VILLAMIL, R. F.; CORDEIRO, G. G. O.; MATOS, J.; D'ELIA, E.; AGOSTINHO, S. M. L. – *Effect of dodecylsulfate na benzotriazole on interfacial behavior of Cu/Cu(II), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, 448-452, 2002.

VON LAMPE, I.; SCHULTZE, D.; ZYGALSKY F.; SILVERSTEIN M. S. – *Thermal degradation of Y-Ba-Cu and Bi-Sr-Ca-Cu precursors for the preparation of high temperature superconductors*, **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, 57-63 , 2003.

VYPRACHTICKY, D.; SUNG, K. W.; OKAMOTO, Y. – *Fluorescence, ion binding, and viscosity properties of poly[2- and 4-vinylpyridine]s in methanol and sulfuric acid*, **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 37 , 1341-1345, 1999.

WANG, E.; LI, X.; JIANG, D. – *Kinetic study on the carbonylation of methyl acetate to acetic anhydride catalyzed by partially quaternized poly(4-vinylpyridine) bound rhodium complexes*, **Polymers for Advanced Technologies**, v.8, 644-648, 1997.

WEY, A.; ABRAMOVICH, M.; D'ALKAINÉ, C. V. – *Anodic formation and reduction of copper films in NaSCN*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 165, 147-154, 1984.

WU, D. T.; CHUNG, C. S. - *Coordination of thiocyanate in tetraamine and diimine-diamine complexes of copper(II)*, **Inorganic Chemistry**, v. 25, p. 3584-3587, 1986.

WU, R. S. S.; LAU, T. C. – *Polymer-ligands: a novel chemical device for monitoring heavy metals in aquatic environment*, **Marine Pollution Bulletin**, v. 32, 391-396, 1996.

WU, K. H.; WANG, Y. R.; HWU, W. H. – *FTIR and TGA studies of poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene)-Cu(II) complex*, **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, 195-200, 2003.

YOSHIDA, M.; SAKAMOTO, N.; IKEMI, K.; ARICHI, S. – *Solution Properties of Polyvinylpyridines in acidic solvent*. I. Solution properties of poly(2-vinylpyridine) in aqueous solution of sulfuric acid, **Bulletin. Chemical Society Japan**, v. 66, 1598-1602, 1993.